

α -Arylvinyllithium
Eigenschaften und Isomerisierungen

Ernst Lattke

1976

α -Arylvinyllithium
Eigenschaften und Isomerisierungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Ernst Lattke
aus
Jannowitz

1976

1. Berichterstatter: Privatdozent Dr. R. Knorr

2. Berichterstatter: Professor Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1976



Die vorliegende Dissertation entstand zwischen Juni 1969 und Oktober 1976 im Institut für Organische Chemie der Universität München auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Privatdozent

Dr. Rudolf Knorr.

Meinem verehrten Lehrer danke ich für die intensive Betreuung während der Durchführung dieser Arbeit und für die Unterstützung bei der Auswertung der Meßergebnisse.

Ich danke den Mitarbeitern des Analytischen und des Physikalischen Labors für die Anfertigung von Analysen und Spektren; vor allem Herrn H. Huber für seine unermüdliche Hilfe bei Schwierigkeiten mit dem HA-60-Spektrometer.

Ferner gilt mein Dank Frau E. Räßle, die mir bei der Darstellung einiger Verbindungen und beim Zeichnen behilflich war.

Für die Erlaubnis zur Benutzung seiner Rechenprogramme danke ich Herrn Dr. H.U. Wagner, Universität München, für die Aufnahme der C^{13} -Spektren Herrn Dr. J. Firl, Technische Universität München.

Dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sei für die großzügige Gewährung von Rechenzeit gedankt.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Kollegen für ihre Hilfsbereitschaft und für anregende Diskussionen bedanken.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Physik und Biologie	2
3.	Physik und Biologie	3
4.	Physik und Biologie	4
5.	Physik und Biologie	5
6.	Physik und Biologie	6
7.	Physik und Biologie	7
8.	Physik und Biologie	8
9.	Physik und Biologie	9
10.	Physik und Biologie	10
11.	Physik und Biologie	11
12.	Physik und Biologie	12
13.	Physik und Biologie	13
14.	Physik und Biologie	14
15.	Physik und Biologie	15
16.	Physik und Biologie	16
17.	Physik und Biologie	17
18.	Physik und Biologie	18
19.	Physik und Biologie	19
20.	Physik und Biologie	20
21.	Physik und Biologie	21
22.	Physik und Biologie	22
23.	Physik und Biologie	23
24.	Physik und Biologie	24
25.	Physik und Biologie	25
26.	Physik und Biologie	26
27.	Physik und Biologie	27
28.	Physik und Biologie	28
29.	Physik und Biologie	29
30.	Physik und Biologie	30
31.	Physik und Biologie	31
32.	Physik und Biologie	32
33.	Physik und Biologie	33
34.	Physik und Biologie	34
35.	Physik und Biologie	35
36.	Physik und Biologie	36
37.	Physik und Biologie	37
38.	Physik und Biologie	38
39.	Physik und Biologie	39
40.	Physik und Biologie	40
41.	Physik und Biologie	41
42.	Physik und Biologie	42
43.	Physik und Biologie	43
44.	Physik und Biologie	44
45.	Physik und Biologie	45
46.	Physik und Biologie	46
47.	Physik und Biologie	47
48.	Physik und Biologie	48
49.	Physik und Biologie	49
50.	Physik und Biologie	50
51.	Physik und Biologie	51
52.	Physik und Biologie	52
53.	Physik und Biologie	53
54.	Physik und Biologie	54
55.	Physik und Biologie	55
56.	Physik und Biologie	56
57.	Physik und Biologie	57
58.	Physik und Biologie	58
59.	Physik und Biologie	59
60.	Physik und Biologie	60
61.	Physik und Biologie	61
62.	Physik und Biologie	62
63.	Physik und Biologie	63
64.	Physik und Biologie	64
65.	Physik und Biologie	65
66.	Physik und Biologie	66
67.	Physik und Biologie	67
68.	Physik und Biologie	68
69.	Physik und Biologie	69
70.	Physik und Biologie	70
71.	Physik und Biologie	71
72.	Physik und Biologie	72
73.	Physik und Biologie	73
74.	Physik und Biologie	74
75.	Physik und Biologie	75
76.	Physik und Biologie	76
77.	Physik und Biologie	77
78.	Physik und Biologie	78
79.	Physik und Biologie	79
80.	Physik und Biologie	80
81.	Physik und Biologie	81
82.	Physik und Biologie	82
83.	Physik und Biologie	83
84.	Physik und Biologie	84
85.	Physik und Biologie	85
86.	Physik und Biologie	86
87.	Physik und Biologie	87
88.	Physik und Biologie	88
89.	Physik und Biologie	89
90.	Physik und Biologie	90
91.	Physik und Biologie	91
92.	Physik und Biologie	92
93.	Physik und Biologie	93
94.	Physik und Biologie	94
95.	Physik und Biologie	95
96.	Physik und Biologie	96
97.	Physik und Biologie	97
98.	Physik und Biologie	98
99.	Physik und Biologie	99
100.	Physik und Biologie	100

Meinen Eltern
und
meiner Frau

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Synthesen und Eigenschaften wichtiger Vorstufen	3
2.1. Synthesen und Eigenschaften der Ethylen-derivate <u>11</u>	4
2.1.1. Synthesen	4
2.1.2. Eigenschaften	8
2.1.3. Analyse des NMR-Spektrums der aromatischen Protonen	10
2.1.4. ^{13}C -NMR-Spektren	16
2.1.5. Substitutionen und Cyclisierungen am 1-(2-Methylphenyl)-1,2-diphenylethylen <u>11j</u>	17
2.2. Synthesen und Eigenschaften substituierter Vinylbromide <u>17</u>	20
2.2.1. Synthesen	20
2.2.2. Umlagerungen bei Syntheseversuchen zu <u>17h</u> und <u>17i</u>	23
2.2.2.1. tert.-Butyl-Wanderung statt <u>17h</u>	23
2.2.2.2. Methyl-Wanderung statt <u>17i</u>	25
2.2.3. Eigenschaften substituierter Vinylbromide <u>17</u>	26
2.2.4. Einführung eines Deuteriumatoms in die β -Stellung kernsubstituierter α -Bromstyrole <u>17</u>	29
3. Darstellung der Vinylolithium-Verbindungen <u>4</u>	32
3.1. In Ethern als Lösungsmittel	32
3.2. In Pentan/Hexan als Lösungsmittel	33
4. Eigenschaften der α -Arylvinyllithium-Verbindungen <u>4</u> im Grundzustand	35

4.1.	Löslichkeit und Stabilität	35
4.2.	Gleichgewichts-Isotopieeffekt und Struktur- vorschlag	36
4.2.1.	β -Deutero- α -lithiostyrole [β -D ₁] <u>4</u>	36
4.2.2.	Strukturvorschläge	40
4.3.	Versuche zur Bestimmung des Aggregations- grads der Verbindungen <u>4</u>	45
4.4.	Die NMR-Spektren der Vinylithium-Verbin- dungen <u>4</u>	47
4.4.1.	⁷ Li-NMR-Spektren	47
4.4.2.	Das ¹ H-NMR-Spektrum der vinylischen Protonen	49
4.4.3.	Ein differentialer Linienbreiteneffekt im ¹ H-NMR-Spektrum der Vinylprotonen von <u>4</u> ..	56
4.4.4.	Wechselwirkung der Lithiumverbindungen mit dem Solvens und Zusätzen	65
4.4.5.	¹ H-NMR-Spektren des α -Arylrestes von <u>4</u> ..	66
4.4.6.	¹³ C-NMR-Spektren	78
4.5.	Ladungsdichten im α -Arylrest	82
4.5.1.	CNDO/2-Rechnungen an den Lithiumverbin- dungen <u>4</u>	82
4.5.2.	Aromatische NMR-Verschiebungen und Ladungs- delokalisierung	85
4.6.	Zusammenfassung: Der Grundzustand	91
5.	Die Z/E-Isomerisierung der Lithiumverbin- dungen <u>4</u>	92
5.1.	Methoden der Bestimmung der Isomerisie- rungsgeschwindigkeit	92
5.1.1.	Linienformanalyse	93
5.1.2.	Doppelresonanz	94

5.2.	Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsordnung und Aktivierungsparameter der Z/E-Isomerisierung	99
5.2.1.	Geschwindigkeitsmessungen in reinem THF ..	100
5.2.1.1.	Bestimmung der Reaktionsordnung	100
5.2.1.2.	Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter des α -Lithiostyrols <u>4a</u> ...	103
5.2.1.3.	Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter von 2-Methyl- α -lithio-styrol <u>4c</u>	106
5.2.1.4.	Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter von 2-Isopropyl- α -lithio-styrol <u>4e</u>	107
5.2.1.5.	Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter von α -Lithio-2,6-dimethyl-styrol <u>4d</u>	110
5.2.1.6.	Die Z/E-Isomerisierungsgeschwindigkeit weiterer Lithiumverbindungen <u>4</u> in THF	113
5.3.	Vergleich der Z/E-Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten der Verbindungen <u>4</u>	116
5.4.	Der Einfluß von Lösungsmittel und Donorzusätzen auf die Geschwindigkeit der Z/E-Isomerisierung	117
5.5.	Der Einfluß salzartiger Zusätze auf die Geschwindigkeit der Z/E-Isomerisierung ...	128
5.6.	Zum Mechanismus der Z/E-Isomerisierung bzw. Topomerisierung von <u>4</u>	130
5.6.1.	Mechanistische Möglichkeiten	130
5.6.2.	Schlüsse aus der Konzentrationsabhängigkeit	131
5.6.3.	Schlüsse aus Solvensabhängigkeit und Aktivierungsparametern	132
5.6.4.	Zum Übergangszustand der Z/E-Isomerisierung	136

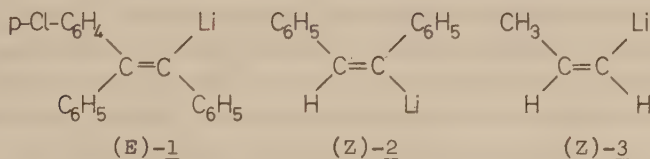
6.	Eine Dimerisierung auf dem Weg zur Grignardverbindung <u>58i</u>	139
7.	Vinyl-Allyl-Isomerisierung des α -Lithio- β,β -dimethylstyrols <u>4g</u>	141
7.1.	Formale 1,3-H-Verschiebung statt Z/E-Koaleszenz	141
7.2.	Präparativer Nachweis der Isomerisierung <u>4g</u> $\rightarrow$ <u>95</u> und Strukturbeweis	142
7.3.	Intermolekulare Ummetallierung des Allyl-anions <u>95</u> mit β,β -Dimethylstyrol <u>11g</u>	144
7.4.	Kinetische Untersuchungen: Intermolekularer Mechanismus der Vinyl-Allyl-Isomerisierung	146
7.4.1.	Methodik	146
7.4.2.	Reaktionsordnung und Aktivierungsparameter in $[D_8]THF$	147
7.4.3.	Die Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel	151
7.4.4.	Vergleich der Reaktivität von <u>4g</u> mit anderen α -Arylvinyllithium-Verbindungen <u>4</u>	151
7.5.	Diskussion	153
8.	Die Triarylvinylolithium-Verbindungen <u>4j</u> und <u>4k</u> : Gleichgewichte, anionoide Umlagerungen und Cyclisierungen	154
8.1.	Anionisch katalysierte Z/E-Isomerisierung von <u>11j</u>	154
8.2.	Gleichgewichtslage der Vinylolithium-Verbindungen (E)- und (Z)- <u>4j</u>	155
8.3.	Vinyl-Benzyl-Umlagerung von <u>4k</u> und <u>4j</u> unter 1,5-H-Verschiebung mit anschließenden Cyclisierungen	156
8.3.1.	1,5-H-Verschiebung	156
8.3.2.	Cyclisierung zu 7- und 5-gliedrigen Ringen	158

	Seite
9. Zusammenfassung	162
10. Experimenteller Teil	165
10.1. Allgemeines	165
10.1.1. Verwendete Meßgeräte	165
10.1.2. Aufnahme und Auswertung der ^1H -NMR-Spektren	165
10.1.3. Linienformanalysen	167
10.1.4. Durchführung der Geschwindigkeitsmessung nach der Doppelresonanzmethode	167
10.1.5. Messung und Auswertung der Torrey-Nuta- tionen	168
10.1.6. Herkunft und Reinigung der Lösungsmittel für die Verbindungen <u>4</u>	169
10.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung und Isolierung der Lithiumverbindungen <u>4</u>	170
10.3. α -Lithiostyrol <u>4a</u> ; Vorstufen und Derivate	172
10.4. α -Lithio-4-methylstyrol <u>4b</u> und Vorstufen	179
10.5. α -Lithio-2-methylstyrol <u>4c</u> und Vorstufen	182
10.6. α -Lithio-2,6-dimethylstyrol <u>4d</u> und Vor- stufen	184
10.7. 2-Isopropyl- α -lithiostyrol <u>4e</u> und Vorstufen	188
10.8. Versuch der Darstellung von 4-Trifluor- methyl- α -lithiostyrol <u>4f</u>	194
10.9. α -Lithio- β,β -dimethylstyrol <u>4g</u> ; Vorstufen, Derivate und Umlagerungen	196
10.10. Versuche zur Synthese von α -Brom- β,β -di- tert.-butylstyrol <u>17h</u>	206
10.11. 2-(1-Lithio-phenylmethyliden)-1,1,3,3- tetramethylindan <u>4i</u> ; Vorstufen, Derivate und Umlagerungen	209
10.12. 1-Lithio-2-(2-methylphenyl)-1,2-diphenyl- ethylen <u>4j</u> ; Vorstufen und Umlagerungen ...	217

	Seite
10.13. 1-Lithio-2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenyl- ethylen <u>4k</u> ; Vorstufen und Umlagerungen ...	228
10.14. 9-(1-Lithio-phenylmethyliden)-2,7-dimethyl- fluoren <u>4</u>	235
10.15. 1-Lithio-3,3-dimethylinden <u>4m</u> und Vorstufen	238
10.16. Vinylolithium <u>4n</u> und Vorstufen	243
10.17. 2-Lithiopropen <u>4o</u> und Vorstufen	243
10.18. (Z)-1-Lithiopropen (Z)- <u>4p</u> und Vorstufen ..	244
Literaturverzeichnis	245

1. Einleitung und Problemstellung

Lithiumorganische Verbindungen waren und sind das Ziel einer Vielzahl von Untersuchungen, denn sie beanspruchen präparatives und - als latente Carbanionen - theoretisches Interesse. Bei der Durchsicht der einschlägigen Monographien¹⁻³ fällt auf, daß den Vinylolithium-Verbindungen nur vergleichsweise geringe Aufmerksamkeit geschenkt wurde. 1951 hatten sich zunächst 2 Arbeitskreise dem Problem der konfigurativen Stabilität derartiger Verbindungen zugewandt. Curtin und Harris stellten fest, daß sich (E)-1⁴ und (Z)-2⁵ aus den entsprechenden Bromverbindungen mit Butyllithium im Benzol/Pentan/Ether-Gemisch bei tiefer Temperatur darstellen und dann mit Elektrophilen zu Produkten mit unveränderter Konfiguration der Doppelbindung umsetzen ließen.



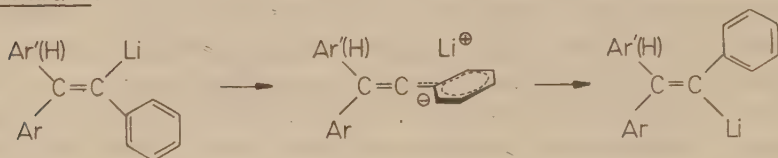
Braude und Coles⁶ bereiteten (Z)-3 aus (Z)-Propenylbromid mit Lithium in Ether, setzten anschließend mit Carbonylverbindungen um und wiesen Retention der Doppelbindungskonfiguration über beide Schritte nach. Die konfigurative Stabilität von (E)-3⁷ in siedendem Ether wurde später kernresonanzspektroskopisch bestätigt^{8,9}. Dreiding und Pratt¹⁰ erhielten aus (Z)-2-Brom-2-buten mit Lithium in Ether nach Carboxylierung unter 70-90 % Konfigurationserhalt Angelicasäure und Tiglinsäure. Die Darstellung der gleichen Lithiumverbindung mit Butyllithium in Ether sowie zweistündiges Aufbewahren der etherischen Lösung bei -40 °C änderte die stereochemische Zusammensetzung der Produkte in diesem Fall nicht¹¹.

Curtin und Mitarbb.^{7,12,13} studierten die geometrische Stabilität der Vinylolithium-Verbindungen in Abhängigkeit von Struktur und Solvenspolarität. Sie fanden^{7,12} wie Nesmeyanov und Mitarb.¹⁴, daß (Z)-Stilbenyllithium (Z)-2 in Ether oder Tetrahydrofuran

(THF) schon unterhalb -40°C äußerst rasch das stabilere (E)-2 bildete. (E)-1 und (Z)-2 isomerisierten in Benzol/Ether erst um 0°C , in Benzol/Pentan bei 27°C langsam¹³.

Aus der Beobachtung, daß α -Arylvinyllithium-Verbindungen sehr viel leichter als α -Alkylvinyllithium-Verbindungen isomerisieren und die Geschwindigkeit mit der Solvenspolarität stark ansteigt, schloß Curtin auf folgenden Mechanismus^{7,12,13}:

Schema 1:



Nach der Ionisation der Kohlenstoff-Lithiumbindung sollte das Vinylianion über einen linearen Übergangszustand (oder eine Zwischenstufe) mit starker Ladungsdelokalisierung isomerisieren. Diese Untersuchungen führten, wie auch eine Arbeit jüngeren Datums¹⁵ mit ähnlichen Ergebnissen, nur zu qualitativen Aussagen, da die rasche Isomerisierung im polaren Lösungsmittel mit den damals verfügbaren Techniken nicht kinetisch ausgewertet werden konnte.

Das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit war die Gewinnung quantitativer Geschwindigkeitsdaten mit der "schnelleren" Methode der dynamischen Kernresonanz. Hierbei sollte auch die Abhängigkeit der Aktivierungsparameter der Z/E-Isomerisierung von der Struktur der α -Arylvinyllithium-Verbindungen, von der Polarität des Lösungsmittels und von Donorzusätzen ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurden hauptsächlich Modellverbindungen der Struktur 4 gewählt, in denen Z- und E-Isomer entweder chemisch identisch waren oder so ähnlich, daß sie im Z/E-Gleichgewicht beide spektroskopisch beobachtet werden konnten.



Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit konnte möglicherweise Aufschluß geben über den Aggregationsgrad von 4 in Lösung, der nur für den in THF tetrameren Grundkörper Vinylolithium bereits bestimmt war¹⁶⁻¹⁸.

Zusätzlich interessierte das Ausmaß der Ladungstrennung in der Kohlenstoff-Lithium-Bindung, d.h. der ionische Charakter der Verbindungen 4 in Abhängigkeit von Struktur und Solvens. Als Gradmesser dieses ionischen Charakters sollten die durch Konjugation im latenten Anion 4 veränderten Ladungsdichten des α -Arylrestes dienen. Da ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Verschiebungen und Ladungsdichten an den jeweiligen Kohlenstoffatomen einander proportional sind, mußten die NMR-Spektren des α -Arylrestes in Hochauflösung aufgenommen und analysiert werden.

Im Verlauf meiner Untersuchungen stieß ich auf unerwartete präparative, kinetische und spektroskopische Effekte, die Rückschlüsse auf Struktur und Reaktivität der α -Arylvinyllithium-Verbindungen zuließen. Zu Vergleichszwecken wurden auch einige andere Vinyllderivate studiert.

2. Synthesen und Eigenschaften wichtiger Vorstufen

Als geeignete Vorstufen der in dieser Arbeit untersuchten Vinyl-lithium-Verbindungen 4 erwiesen sich die entsprechenden Brom-olefine 17. Die Ethylenderivate 11 haben Bedeutung als Zwischenprodukte und dienten zum NMR-Vergleich mit den analogen Lithiumverbindungen 4 sowie zu deren Strukturbeweis.

2.1. Synthesen und Eigenschaften der Ethylenderivate 11

2.1.1. Synthesen (Schema 2)

Die kernsubstituierten Styrole 11a - 11f (Tabelle 1) waren bereits bekannt. Man setzt die Grignard-Derivate der Arylbromide 5 mit Acetaldehyd zu 1-Arylethanol 8 um. Die Darstellung von 8 gelingt auch durch Reduktion der käuflichen oder aus Nitrilen 6 mit Methylmagnesiumiodid leicht zugänglichen Acetophenone 9 mit Lithiumalanat in THF/Diethylether. Dehydratisierung der 1-Arylethanol 8 mittels Destillation über Kaliumhydrogensulfat bei vermindertem Druck oder Kochen mit Phosphorpentoxid im inerten Lösungsmittel liefert die Styrole 11 in mäßigen Ausbeuten.

Zur Synthese des (schlecht beschriebenen) 2-Isopropylstyrols 11e wurde zunächst ein anderer Weg eingeschlagen: Umsetzung von 2-Isopropylphenylmagnesiumbromid mit N-Methylformanilid führt zu 2-Isopropylbenzaldehyd 7e. Bei dessen Wittigreaktion mit Triphenylphosphoniummethyld wird das Additionsprodukt noch leicht gebildet; seine Spaltung zu 11e läßt sich aber nur schwer erreichen. Trotz zahlreicher Variationen der Reaktionsbedingungen wurde 11e stets in schlechter Ausbeute und meist mit 2-Isopropylbenzalkohol verunreinigt erhalten.

Addition von Phenylmagnesiumbromid an Isobutyraldehyd ergibt d,1-2-Methyl-1-phenyl-1-propanol 8g¹⁹, das über Kaliumhydrogensulfat zu 2-Methyl-1-phenyl-1-propen 11g²⁰ entwässert wird. Als Nebenprodukt isoliert man in geringer Menge das isomere 2-Methyl-3-phenyl-1-propen.

Di-tert.-butylketon 10h, darstellbar durch Reaktion von tert.-Butylmagnesiumchlorid mit Pivaloylchlorid²¹, und 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon 10i, das man durch vierfache Methylierung von 2-Indanon erhält²², sind die Ausgangsverbindungen zu den β,β -Di-alkylstyrolen 11h und 11i. Die Umsetzung dieser beiden Ketone 10h und 10i mit Benzylmagnesiumchlorid erfolgt auf Grund sterischer Hinderung nur schwer und unvollständig. Die entstandenen tertiären Alkohole 13h und 13i lassen sich jedoch von restlichem Keton destillativ (13h) oder mittels Säulenchromatographie (13i) leicht abtrennen. Sie können mit Säuren nicht zu den gewünschten Olefinen dehydratisiert werden; statt dessen führt

Tabelle 1: Substituierte Vinylolithium-Verbindungen 4
und ihre Vorstufen 11 und 17

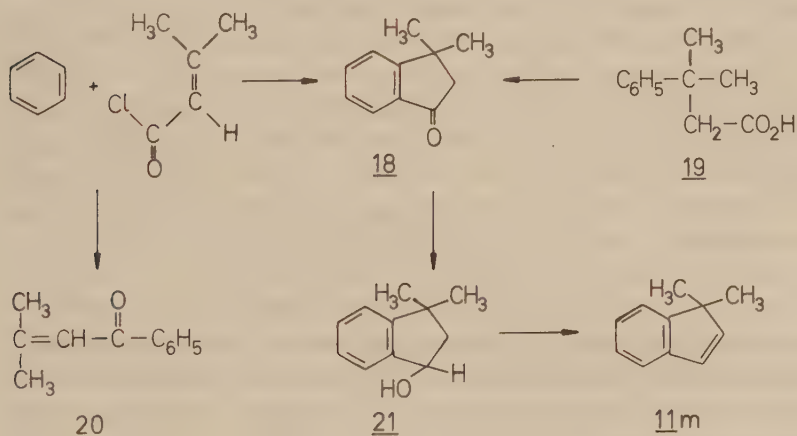


<u>4, 11, 17</u>	R^1	R^2	R^3
a	C_6H_5	H	H
b	$4-C_6H_4CH_3$	H	H
c	$2-C_6H_4CH_3$	H	H
d	$2,6-C_6H_3(CH_3)_2$	H	H
e	$2-C_6H_4-CH(CH_3)_2$	H	H
f	$4-C_6H_4-CF_3$	H	H
g	C_6H_5	CH_3	CH_3
h	C_6H_5	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$
i	C_6H_5		
j	C_6H_5	C_6H_5	$2-C_6H_4CH_3$
k	C_6H_5	$2-C_6H_4CH_3$	$2-C_6H_4CH_3$
l	C_6H_5		
m			H
n	H	H	H
o	CH_3	H	H
p	H	H	CH_3

aber die unter milderen Bedingungen erfolgende Wasserabspaltung mit Thionylchlorid in Pyridin²³ in guter Ausbeute zu den Styrolen 11h und 11i.

Koelsch²⁴ gab einen einfachen Weg zu substituierten Triphenylethylenen an. 2-Methylbenzonitril wird mit Phenylmagnesiumbromid zum Diarylketon 10j, 2-Methylbenzoesäuremethylester mit 2-Methylphenylmagnesiumbromid zu 10k umgesetzt. Die Addition von Benzylmagnesiumchlorid liefert die tertiären Alkohole 13j und 13k, die in alkoholischer Lösung schon nach kurzem Kochen mit Säurespuren Wasser abspalten und (im Gegensatz zu 13h und 13i) in die Triphenylethylene 11j und 11k übergehen. In gleicher Weise erhält man 9-Benzyliden-2,7-dimethylfluoren 11l²⁵ aus 2,7-Dimethyl-9-fluorenol^{26,27} und Benzylmagnesiumchlorid über 13l nach erfolgter Wasserabspaltung.

Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit 3,3-Dimethylacrylsäure²⁸ oder dem Säurechlorid²⁹ führt unter gleichzeitigem Ringschluß zu 3,3-Dimethyl-1-indanon 18. Diese Umsetzung ist



schwer kontrollierbar, da man in konzentrierter Lösung arbeiten muß, um den Ringschluß zu 18 vor der Phenylierung von 20 zu begünstigen. Als Nebenprodukt entsteht häufig das offenkettige Keton 20. Der alternative Weg über 3-Methyl-3-phenylbuttersäure 19³⁰⁻³² liefert zwar reineres 3,3-Dimethylindanon 18, ist aber viel umständlicher. 18 wird mit Lithiumalanat in THF

zu 3,3-Dimethyl-1-indanol 21 reduziert und über Kaliumhydrogensulfat zu 3,3-Dimethylinden 11m²⁸ dehydratisiert.

2.1.2. Eigenschaften

Kernsubstituierte Styrole 11a-11f (s. Tabelle 1) und die β -alkylierten Styrole 11g, 11h und 11m sind farblose Flüssigkeiten. Lediglich 2-Benzyliden-1,1,3,3-tetramethylindan 11i sowie die Triarylethylene 11j und 11k bilden farblose Kristalle. Während Styrol 11a und seine para-substituierten Derivate leicht polymerisieren, läßt die Neigung zur Polymerisation mit steigender ortho- oder β -Substitution nach. So beobachtet man in den ¹H-NMR-Spektren partiell hydrolysierter Vinylolithium-Verbindungen 4a, 4b und 4c nur breite Signale der entsprechenden Polystyrole, wogegen die Signale der Styrole 11d, 11e und 11g neben denen der Vinylolithium-Verbindungen über längere Zeit hinweg erhalten bleiben.

Im Zusammenhang mit der Konformation in den Lithiumderivaten 4 (Kap. 4) interessierte das Ausmaß der Konjugation der Arylgruppe mit der olefinischen Doppelbindung. Lage und Intensität der langwelligsten intensiven Bande, der sogenannten Konjugationsbande³³, des UV-Spektrums substituierter Styrole (Tabelle 2) wurden zu semiquantitativen Aussagen über den Diederwinkel zwischen Doppelbindungsebene und aromatischem Ring herangezogen³³⁻³⁵. Während nämlich im Styrol 11a diese Bande gegenüber der entsprechenden p-Bande des Benzols durch Konjugation zu größeren Wellenlängen verschoben und ihre Intensität deutlich verstärkt ist, tritt durch Einführung von Substituenten in die ortho-Stellung oder in die α -Stellung an der Doppelbindung eine hypsochrome Verschiebung unter gleichzeitiger Intensitätsminderung ein, da durch die erzwungene Verdrillung die Konjugation verschlechtert wird.

Styrol 11a ist nahezu planar^{33,39,40}. Nach Tabelle 2 behindert eine 2-Methylgruppe in 11c die koplanare Einstellung etwas weniger stark als eine α -Methylgruppe ($\Theta = 33^\circ$)³³, deren Einfluß eher dem des 2-Isopropylsubstituenten in 11e ähnelt. Daß auch zwei orthoständige Methylgruppen in 11d noch keine völlige Entkopplung der π -Systeme bewirken, scheint der Vergleich

Tabelle 2: Absorptionsmaxima der Konjugationsbande substituierter Styrole 11 in Cyclohexan

<u>11</u>	$\lambda_{\max}$ [nm]	Zitat	log ϵ	Zitat
a	248	36	4.20	33
b	253	36	4.23	35
c	246	36	4.08	37
d	238	36	3.73	33
e	243	a	4.05	a
g	239 ^b	33	3.96 ^b	33
	244	a	3.90	a
	245 ^c	38	-	
h	d	a	-	
i	d	a	-	
α -Methylstyrol	241.5 ^b	33	4.03	33
α -tert.-Butylstyrol	223	39	3.42	39

- a) diese Arbeit;
b) in Heptan;
c) in Isooctan;
d) oberhalb 200 nm kein Absorptionsmaximum.

mit α -tert.-Butylstyrol zu zeigen ($\Theta = 65^\circ$)³⁹.

Diederwinkel (Interplanarwinkel) sind aus den Photoelektronenspektren berechnet worden^{40,41}. Die angegebenen Werte betragen für Styrol 11a 0° , 11c 22° , α -Methylstyrol 38° und 11d sogar 55° .

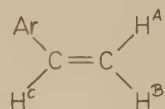
Qualitative Aussagen über den Diederwinkel soll auch die geminale H-H-Kopplungskonstante 2J des vinylischen ABC-Systems zulassen^{37,42}. So wird im wahrscheinlich planaren Styrol eine geminale Kopplungskonstante von +1,0 Hz gefunden⁴², im Vergleich zum Ethylen ($^2J = +2.5$ Hz)⁴³ ist 2J also durch den konjugationsfähigen aromatischen Rest verringert worden. Mit wachsender

ortho-Substitution, d.h. steigender Verdrillung, nähert sich 2J wieder dem Wert, der im Ethylen gefunden wird.

Die von mir gemessenen Werte (Tabelle 3) weichen etwas von den Literaturdaten ab, da die NMR-Parameter konzentrationsabhängig sind³⁹. Die große Kopplung 2J in 11d (Literaturwert⁴² 2.2 Hz) spiegelt die starke Verdrillung wieder; hier ist außerdem die Vertauschung der chemischen Verschiebungen δ_A und δ_B bemerkenswert, die sich in den übrigen Verbindungen der Tabelle 3 nur wenig verändert hatten.

Die vicinalen Kopplungskonstanten 3J der Styrole 11 sind nahezu unabhängig von der Art der Substituenten (Tabelle 3 und Lit.⁴²).

Tabelle 3: 1H -NMR-Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J kernsubstituierter Styrole 11 in CCl_4



<u>11</u>	δ_A [ppm]	δ_B [ppm]	δ_C [ppm]	$^2J_{AB}$ [Hz]	$^3J_{AC}$ [Hz]	$^3J_{BC}$ [Hz]
a ^a	5.67	5.15	6.64	1.2	17.5	10.7
b ^a	5.55	5.07	6.58	1.3	17.5	10.5
c ^a	5.52	5.18	6.85	1.75	17.5	10.9
d ^a	5.13	5.42	6.60	2.4	17.8	11.7
e	5.45	5.20	6.99	1.7	17.5	10.5
f	5.77	5.34	6.73	≤ 1.0	17.7	10.5

a) Vgl. Lit.^{39,42} zu den Parametern der olefinischen Protonen.

2.1.3. Analyse des NMR-Spektrums der aromatischen Protonen

Zum späteren Vergleich mit den Vinylolithium-Verbindungen haben wir den Aromatenteil der 1H -NMR-Spektren analysiert, wo dies möglich war. Wir benutzten das Rechenprogramm LAME8⁴⁴ mit iterativer Parameteranpassung. Die Ergebnisse verzeichnet Tabelle 4 zusammen mit den Standardabweichungen der chemischen Verschiebungen δ (in ppm von TMS aus feldabwärts) und den Kopplungs-

konstanten J. Bei guten Computersimulationen sollen die Standardabweichungen der Parameter unterhalb 0.0005 ppm, die gewichteten Frequenzabweichungen rms unterhalb 0.05 Hz liegen. In Tabelle 4 sind die Fehler bisweilen größer. Dies lag teilweise an der Nichtlinearität des Schreibers; teilweise mußten Fernkopplungen mit Methylgruppen bei den Iterationen ignoriert werden. Außerdem erhöhen nahezu gleiche Werte verschiedener chemischer Verschiebungen die Fehler.

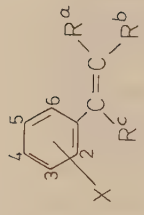
Die Frage nach der Eindeutigkeit⁴⁷ der gefundenen Lösungen kann nicht allgemein beantwortet werden. Bei den C_6H_5 -Derivaten läßt die $[AB]_2C$ -Symmetrie nur noch die Vertauschung zwischen $\delta_{2,6}$ und $\delta_{3,5}$ offen; die Wahl ist mit Hilfe der Kopplungskonstanten zu δ_4 (m- bzw. o-Kopplung) leicht zu treffen. Im Fall der ABCD-Systeme der Verbindungen 11c und 11e mußten mehrere denkbare Permutationen probiert werden, bis sich eine befriedigende Lösung ergab. Fernkopplungen zu Methylgruppen am aromatischen Ring (s. Kap. 4.4.5.) stützten dann die gewählte Zuordnung. Die meisten Spektren sind so kompliziert, daß die Simulation nur mit einem einzigen Parametersatz engen Schwankungsbereichs gelingt.

Die allgemeine Konsistenz der Resultate ist gut. So bewirkt beispielsweise die Vinylgruppe des Styrols eine Verschiebung der o-Protonensignale zu geringerer Feldstärke gegenüber Benzol ($\delta = 7.27$ ppm), aber Verschiebungen der Resonanzen von m- und p-Protonen zu höherer Feldstärke⁴⁸. Ein Methylsubstituent verschiebt alle aromatischen Signale feldaufwärts, und zwar o/p um -0.2 ppm und m um -0.1 ppm. Aus dem Vergleich von 11a mit 11b und 11c geht hervor, daß diese Effekte bei Styrol-derivaten ähnliche Größe besitzen und näherungsweise additiv sind. Der Isopropylsubstituent besitzt nur etwa 2/3 der Wirksamkeit einer Methylgruppe⁴⁸, wie auch der Vergleich 11c/11e lehrt. Da 11e nicht völlig rein erhalten wurde, konnte die Computersimulation noch nicht vollendet werden.

Ein deutlicher Einfluß des Diederwinkels auf die aromatischen Verschiebungen ist nicht zu erkennen. So zeigt α -Methylstyrol fast die gleichen Werte wie Styrol 11a und wie die Verbindungen

Tabelle 4:

¹H-NMR-Verschiebungen δ , in ppm, und Kopplungskonstanten J, in Hz, der Verbindungen 11 und 17. In Klammern: Betrag der Standardabweichung für die letzte der angegebenen Stellen.



Verbindung	X	R ^a	R ^b	R ^c	Solvens	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6
<u>11a</u>	H	H	H	H	THF	7.3448(6)	7.2268(6)	7.1471(8)	7.2268(6)	7.3448(6)
α -Methyl- styrol ^c	H	H	H	CH ₃	b	7.3037(6)	7.1929(5)	7.1212(7)	7.1928(5)	7.3037(6)
<u>11b</u>	4-CH ₃	H	H	H	CCl ₄	7.15	6.95 ^d	2.23	6.95 ^d	7.15
<u>11c</u>	6-CH ₃	H	H	H	CCl ₄	7.302(1)	7.011(2)	6.998(2)	6.987(2)	2.27
<u>11d</u>	2,6-(CH ₃) ₂	H	H	H	CCl ₄	2.22	6.85	6.85	6.85	2.22
<u>11e</u>	6-i-C ₃ H ₇	H	H	D	CDCl ₃	7.2899(4)	7.014(1)	7.100(1)	7.124(1)	-
<u>11g</u>	H	CH ₃	CH ₃	H	THF	→	→	7.18	→	→
<u>11h</u>	H	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	CCl ₄	→	→	7.08	→	→
<u>11i</u>	H		H	H	CCl ₄	→	→	7.12	→	→
<u>17a</u>	H	H	H	Br	THF	7.5566(3)	7.2762(4)	7.2520(6)	7.2762(4)	7.5566(3)
<u>17b</u>	4-CH ₃	H	H	Br	CCl ₄	7.1735(4)	6.8281(4)	2.28(2)	6.8281(4)	7.1735(4)
<u>17d</u>	2,6-(CH ₃) ₂	D(H)	H(D)	Br	CCl ₄	2.28	6.90	6.90	6.90	2.28
<u>17e</u>	6-i-C ₃ H ₇	H	H	Br	CDCl ₃ , CS ₂	→	→	7.13	→	-

Fortsetzung Tabelle 4:

Verbindung	J ₂₃	J ₂₄	J ₂₅	J ₂₆	J ₃₄	J ₃₅	J ₃₆	J ₄₅	J ₄₆	J ₅₆	rms ^a
<u>11a</u> /THF	7.56(4)	1.16(4)	0.55(3)	1.90(5)	7.78(3)	1.99(6)					0.1007
<u>b</u>	7.71(4)	1.24(3)	0.53(3)	2.07(5)	7.45(3)	1.56(6)					0.0867
<u>α-Methyl-</u> <u>styrol</u> ^{b,c}	7.94(3)	1.25(2)	0.55(2)	2.11(3)	7.41(2)	1.47(3)					0.0582
<u>11c</u> / <u>CCl₄</u>	6.5(3)	1.6(5)	1.5(3)	+0.4(1)	6.7(5)	1.8(1)	-0.4(2)	7.3(4)	+0.4(1)	-0.6(2) ^e	0.0734 ^e
<u>11e</u> / <u>CDCl₃</u>	7.93(9)	1.2(1)	0.6(1)	(o)	8.2(1)	0.8(1)	(o)	7.5(2)	(o)	(o)	0.0827
<u>Benzol</u> ^f	7.54	1.37	0.69								
<u>17a</u> /THF	7.93(3)	1.13(4)	0.64(3)	2.07(4)	7.49(3)	1.47(3)					0.0674
<u>17b</u> / <u>CCl₄</u>	7.85(3)	0.3	0.40(3)	2.07(4)	-0.7	2.07(4)	0.40(3)	-0.7	0.3	7.85(3) ^{d,e}	0.0575 ^e

a) Gewichtete Frequenzabweichung in Hz; b) in Ether oder TMEDA;

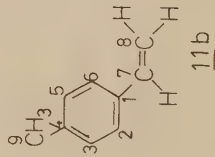
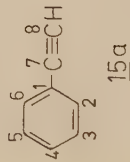
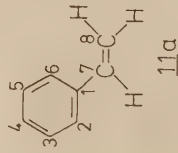
c) vgl. Lit.⁴⁵; d) Aufspaltung durch CH₃-Kopplung;

e) Iterationen ohne CH₃-Kopplung; f) Lit.⁴⁶.

Tabelle 5:

^{13}C -NMR-Verschiebungen δ der Ethylenderivate 11 gegen TMS (in ppm, Tieffeldverschiebungen positiv)

Verbindung

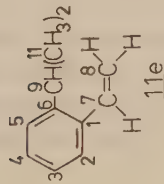


Solvens	δ_1	δ_2 δ_6	δ_3 δ_5	δ_4	δ_7	δ_8	δ_9 δ_{10}	δ_{11} δ_{12}	δ_{13} δ_{14}	δ_{15} δ_{16}	δ_{17} δ_{18}
CCl_4^a	137.4	126.0	128.2	127.5	137.0	113.2					
TMEDA ^b	138.4	126.7	128.9	127.9	137.7	113.3					
CCl_4^c	122.4	132.3	128.9	128.3	84.5	78.2					
CCl_4^a	134.8	126.0	128.9	136.7	136.7	112.2					
$[\text{D}_8]\text{THF}^b$	135.6	126.7	129.6	137.9	138.6	112.4	21.1				

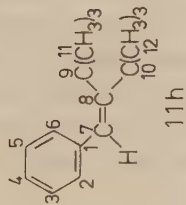
Fortsetzung Tabelle 5:

Solvens	δ_1	δ_2 δ_6	δ_3 δ_5	δ_4	δ_7	δ_8	δ_9 δ_{10}	δ_{11} δ_{12}	δ_{13} δ_{14}	δ_{15} δ_{16}	δ_{17} δ_{18}
---------	------------	--------------------------	--------------------------	------------	------------	------------	-----------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------

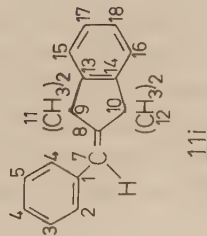
Pentan^{b, d} 136.8 125.3 126.4 126.7 135.8 115.6 29.7 23.7
146.2 128.6



[D₈]THF^b 143.8 128.9 128.0 125.8 126.7 156.0 39.5 34.5
39.1 33.0



[D₈]THF^b 139.5 129.8 128.2 126.7 123.5 162.6 48.1 32.6 150.7 127.4
47.6 31.3 149.0 122.5 127.3



- a) Lit.³⁹ b) diese Arbeit
c) nach Literaturangaben 53,54 umgerechnet mit $\delta(\text{Benzol}) = 128.46$ ppm
d) 20% [D₆]-Benzol in Pentan, Zuordnungen unsicher

11g, 11h und 11i, in denen die β,β -Dialkylsubstitution eine stärkere Verdrillung zwischen Phenylring und Doppelbindung bewirkt. Wir haben den Einfluß des Diederwinkels durch Berechnung der Ladungsdichten mit dem CNDO/2-Verfahren⁴⁹ untersucht. Die aus der Ladungsänderung bei orthogonaler Einstellung von Phenyl- und Vinylgruppe errechneten Verschiebungsänderungen haben meistens das richtige Vorzeichen; die berechneten Verschiebungsbeträge übersteigen den Wert 0.2 ppm nicht. Da die Substituenteneinflüsse aber etwa ebenso groß sind, lassen sich aus den Protonenverschiebungen keine Schlüsse auf die Diederwinkel ziehen.

Die - wie üblich stets positiven^{50,51} - aromatischen Kopplungskonstanten sind gleichfalls kein gutes Kriterium des Diederwinkels. Ihre Änderungen gegenüber Benzol⁴⁶ durch Substituenten sind so klein, daß Korrelationsversuche wenig sinnvoll erscheinen. Selbst bei den von 11 abgeleiteten Lithium-Verbindungen werden die gleichen Kopplungen gefunden (Kap. 4.4.5.). Infolge Entartung der chemischen Verschiebungen konnten bei mehreren Styrolderivaten in Tabelle 4 keine Aromatenkopplungen ermittelt werden.

2.1.4. ¹³C-NMR-Spektren

Der geringe Einfluß der Konformation auf die Ladungsdichte zeigt sich auch an den ¹³C-Verschiebungen, die wir an einigen Verbindungen 11 für den späteren Vergleich mit den Lithiumderivaten gemessen haben. Tabelle 5 enthält die Resultate zusammen mit Angaben aus der Literatur, um den Einfluß des Solvens sicherzustellen. Temperaturabhängig sind die Verschiebungen praktisch nicht. Die Zuordnung ist nicht für alle Kohlenstoffatome mit Sicherheit zu treffen, ergibt sich jedoch meist aus Lage, Kopplungsaufspaltung und Intensität der Signale mit ausreichender Zuverlässigkeit. Schwierigkeiten bereitet vor allem die Zuordnung der beiden quartären Kohlenstoffatome C¹ und C⁸ in den Verbindungen 11h und 11i. Berechnungen der erwarteten Verschiebung von C⁸ mit Hilfe empirischer Substituenteninkremente⁵² ergeben aber einen Wert von ca. 160 ppm, der so gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt, daß auch diese Zuordnung als

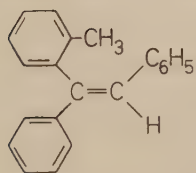
gesichert erscheint. Ein Erwartungswert für die Verschiebung von C^1 läßt sich mangels ausreichender Inkrementenwerte nicht berechnen. Die Lage des besonders interessanten C^7 , das später an Lithium gebunden sein wird, haben wir bei 11i durch Messung des Deuteriumderivats gesichert: Infolge mangelnder Relaxation verschwindet dann dieses C^7 -Signal.

Nach Tabelle 5 unterscheiden sich die Verschiebungen in den konjugierten Phenylgruppen von 11a und 11b wenig von denen der stärker verdrillten Phenylreste in 11e, 11h und 11i. Lediglich C^1 ist in 11h und 11i etwas zu tiefem Feld verschoben. Da Reynolds und Mitarbb.³⁹ an α -Methylstyrol ($\delta_{C^1} = 141.1$) und α -tert.-Butylstyrol ($\delta_{C^1} = 143.1$) ähnliche Verschiebungen von C^1 fanden, kann man wohl annehmen, daß die Verdrillung von Phenylrest und Vinylgruppe in höherem Maße als reine Substituenteneffekte für die veränderte Lage von C^1 verantwortlich ist.

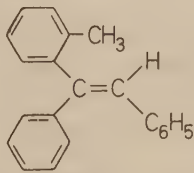
CNDO/2-Rechnungen korrelieren mit den Daten der Tabelle 5 schlecht. Auf Grund der errechneten π -Ladungsdichten sollte beispielsweise C^7 stärker feldabwärts verschoben werden als C^1 , während C^2 und C^4 um etwa ebensoviel feldaufwärts wandern sollten, wenn sich der Phenylring orthogonal einstellt.

2.1.5. Substitutionen und Cyclisierungen am 1-(2-Methylphenyl)-1,2-diphenylethylen 11j

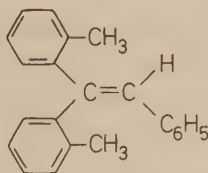
Bei der Wasserabspaltung aus 1-(2-Methylphenyl)-1,2-diphenyl-1-ethanol 13j entstehen zwei Olefine 11j, offenbar 22 und 23.



22



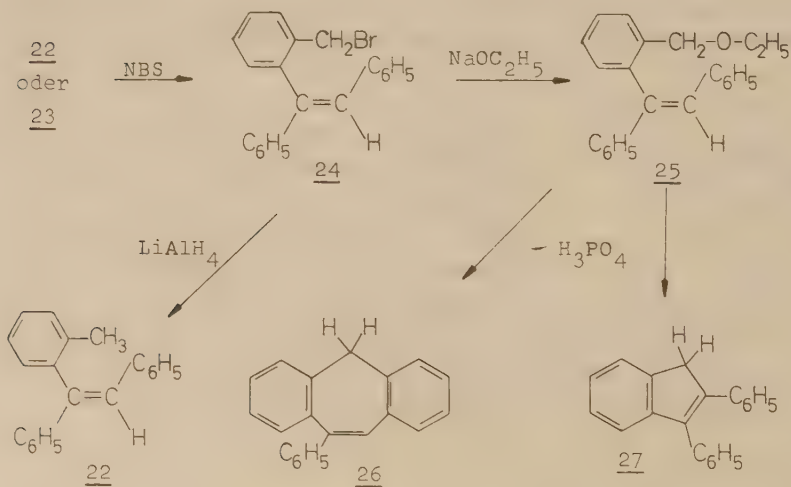
23



11k

Nur das als Hauptprodukt anfallende (Z)-Isomer 22 läßt sich in kristalliner Form rein isolieren. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Nebenprodukts 23 zeigt die gleiche chemische Verschiebung des Vinylprotons ($\delta=7.58$) wie 11k, während dieses Signal in 22 bei tieferem Feld von den Signalen der aromatischen Protonen verdeckt wird. Im Elektronenspektrum liegt die langwelligste Absorption von 22 bei 297 nm (C_6H_{12} , $\epsilon=23100 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Das ölige 65/35-Gemisch der beiden Isomeren zeigt die gleiche Bande mit nur 65 % Intensität; das zweite Isomer besitzt also einen geringeren Extinktionskoeffizienten. Bei der vorgeschlagenen Zuordnung ist dies vernünftig, weil die sterischen Verhältnisse allenfalls in 22 einen Chromophor vom Typ des planaren trans-Stilbens möglich erscheinen lassen, nicht aber in 23. Demgemäß zeigt 11k in C_6H_{12} die langwelligste Absorption bei 290 nm ($\epsilon=17800 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

An den von 11j und 11k abgeleiteten Lithium-Verbindungen habe ich eine Sequenz merkwürdiger Umlagerungen beobachtet (Kap.9.). Aus den dort dargelegten Gründen war es wichtig, die Konfiguration der beiden Olefine 22 und 23 möglichst eindeutig zu ermitteln. Die dazu durchgeführten Substitutions- und Cyclisierungsversuche klärten das Problem zwar nicht restlos, lieferten aber weitere Hinweise und einige Vergleichssubstanzen. Ich ging davon aus, daß nur in der (Z)-Reihe (22) ein sieben-gliedriger Ring geschlossen werden könne.



Die radikalische Bromierung verlief uneinheitlich. Aus den Produktgemischen wurde das kristalline Benzylbromid 24 isoliert, dem wir die Z-Konfiguration zuschreiben, da das Signal des olefinischen Protons wie bei 22 mit den Aromatenabsorptionen zusammenfällt. Bei der Reduktion von 24 entstand nur 22, wie man am ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts erkennen konnte. Das gleiche Ergebnis brachte die analoge Versuchsfolge, wenn man von Olefingemischen ausging, die an 22 verarmt waren. Daraus ist zu schließen, daß unter den Bedingungen der radikalischen Bromierung sowohl 22 als auch 23 nur ein einziges Benzylbromid (Z)-24 liefern. Vermutlich wird (E)-24 oder (E)-23 durch Bromatome zum stabileren (Z)-Isomer umgelagert; Azo-diisobutyronitril allein, bzw. die daraus entstehenden Radikale, sind als Katalysatoren unwirksam.

Für die Z-Struktur von 24 spricht, daß die Methylenprotonen ein AB-Spektrum zeigen ($J=10$ Hz bei 60 und bei 100 MHz), das erst um 70°C zum Singulett koalesziert ist. Die Brommethylen-gruppierung befindet sich also in chiraler Umgebung; nur mit der Z-Konfiguration 24 ist verständlich, daß die Rotation des 2-Brommethylphenyl-Substituenten relativ zur Ebene des Stilbengerüsts behindert ist.

Da die Cycloalkylierung⁵⁵ von 24 mit AlBr_3 in CS_2 nicht zu identifizierbaren Produkten führte, wurde zum Benzylether 25 umgesetzt. Die sterische Hinderung machte sich auch in der ungewöhnlich langsamen Reaktion von 24 mit Natriumethylat bemerkbar. Analysenreines 25 zeigte wieder kein Olefinsignal im ^1H -NMR-Spektrum, besitzt also wohl ebenfalls Z-Konfiguration; Nichtäquivalenz der benzyllischen Methylen-Gruppe wurde diesmal aber selbst beim Abkühlen nicht entdeckt.

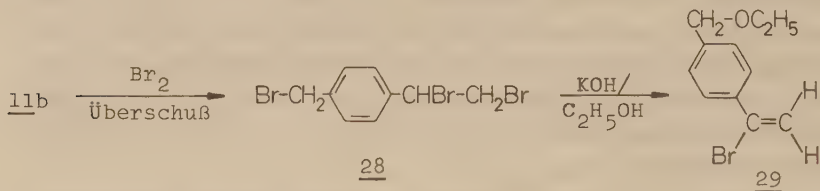
Tatsächlich führte die Cyclisierung von 25 mit 100 proz. Phosphorsäure zum Siebenring 26, dessen Struktur durch unabhängige Synthese bewiesen wurde. Daneben entstand das Diphenylinden 27. Beide Substanzen sind bekannt.

Endgültige Beweiskraft erlangen diese Versuche allerdings erst dann, wenn gezeigt wird, daß das (E)-Isomer von 25 unter gleichen Bedingungen keinen Siebenring bildet.

2.2. Synthesen und Eigenschaften substituierter Vinylbromide 17

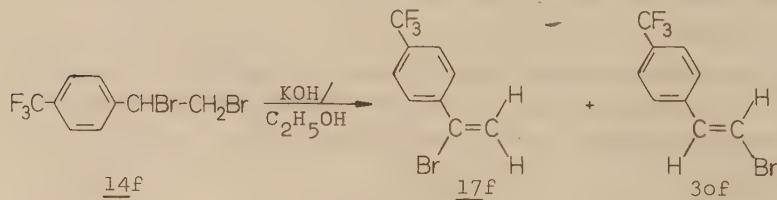
2.2.1. Synthesen

Kernsubstituierte α -Bromstyrole 17 sind prinzipiell auf zwei Wegen zugänglich, nämlich durch Bromwasserstoffabspaltung aus Styroldibromiden 14 oder Bromwasserstoffanlagerung an Arylacetylene 15 (Schema 2). Viele dieser Verbindungen waren noch unbekannt. Taylor⁵⁶ erhitzte Styroldibromid 14a mit 2 N ethanolischer KOH kurze Zeit auf 55 °C und erhielt α -Bromstyrol 17a neben wenig Phenylacetylen 15a in guter Ausbeute. Erhöhung der Reaktionstemperatur liefert größere Anteile an 15a. p-Methylstyroldibromid 14b spaltet in analoger Weise Bromwasserstoff ab; bei der Umsetzung von 4-Methylstyrol 11b mit Brom in Tetra-chlorkohlenstoff wurde jedoch neben der Doppelbindung auch die Methylgruppe leicht bromiert.



Die entstandene Tribromverbindung 28 läßt sich nur schwer vom erwünschten Dibromid 14b abtrennen. Bei der anschließenden Umsetzung mit KOH/Ethanol entsteht daher 4-Ethoxymethyl- α -bromstyrol 29, das destillativ nur unter hohen Verlusten von 17b abgetrennt werden kann.

Auch die Synthese von 17f verläuft auf diesem Weg nicht glatt. Aus 4-Trifluormethylstyroldibromid 14f entsteht nach der obigen Basebehandlung ein Gemisch aus 17f und (E)-4-Trifluormethyl- β -bromstyrol 30f.



Erniedrigung der Reaktionstemperatur reduziert den Anteil an 3of nur wenig. Nach fraktionierter Destillation kann ein Teil des höhersiedenden 3of abgetrennt werden.

Die HBr-Eliminierung aus den 2-substituierten Styroldibromiden 14d und 14e führt unter verschiedensten Bedingungen sogar zu reinen (E)- β -Bromstyrolen 3od und 3oe.

Auf Grund dieser Schwierigkeiten wurden 17b, 17c, 17d und 17e über HBr-Anlagerung an die entsprechenden Acetylene 15 dargestellt, für die es mehrere Synthesemöglichkeiten gibt.

Die Abspaltung von 2 Mol Bromwasserstoff aus Styroldibromiden 14 (d,e) gelingt durch Destillation über KOH bei vermindertem Druck, Erhitzen mit Kalium-tert.-butylat oder am besten durch Kochen mit Natriumamid in THF. Auf einem anderen Syntheseweg setzte ich 4-Methylacetophenon 9b und 2-Methylacetophenon 9c mit Phosphorpentachlorid in Benzol um, wobei unter HCl-Abspaltung die entsprechenden α -Chlorstyrole 12 (b,c) entstehen. Die Umsetzung ohne Lösungsmittel⁵⁷ erfordert viel längere Reaktionszeiten. Nach Kochen von 12 (b,c) mit Natriumamid in THF isoliert man die Phenylacetylene 15 (b,c). Die HCl-Abspaltung mit KOH in ethanolischer Lösung⁵⁸ verlief dagegen trotz langer Reaktionszeiten nicht vollständig. Da sich die Siedepunkte von 12 und 15 nur wenig unterscheiden, liefert auch die Destillation von 12 über KOH nur Gemische aus 12 und 15.

Die Arylacetylene 15c, 15d und 15e werden in Eisessig unter Zusatz von Natriumbromid mit einem Überschuß an 48 proz. Bromwasserstoffsäure umgesetzt und ergeben in hohen Ausbeuten die α -Bromstyrole 17c, 17d und 17e. In geringer Menge (10-20 %) isoliert man bei 17c und 17e als Nebenprodukte die Acetophenone 9c und 9e, die von 17 mittels Säulenchromatographie leicht abgetrennt werden können. (Es ist also nicht nötig, Bromwasserstoffgas⁵⁹ zu verwenden.) Arbeitet man mit 60 proz. Bromwasserstoffsäure, so wird zwar die Bildung der Acetophenone 9 zurückgedrängt, man erhält nun aber (Z)- und (E)- β -Bromstyrole (vgl. 3of) als weitaus schwerer abzutrennende Nebenprodukte. Fahey und Lee⁶⁰ fanden im Gegensatz dazu bei der Chlorwasserstoffaddition an 1-Phenylpropin in Eisessig, daß die Bildung des entsprechenden Propiophenons durch Zusatz von Wasser nicht bevorzugt wird,

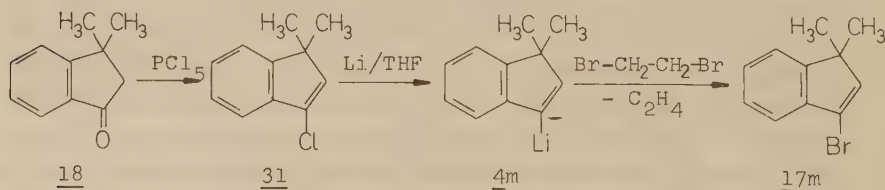
sondern daß umgekehrt erhöhte Chlorwasserstoffkonzentration eine vermehrte Ketonbildung bewirkt.

Andererseits liefert 4-Methylphenylacetylen 15b unter obigen Bedingungen nur 4-Methylacetophenon 9b. Hier führt erst die Addition von trockenem Bromwasserstoff in Chloroform zum erwünschten Produkt 17b.

α -Brom- β,β -dimethylstyrol 17g ist in einfacher Weise über die Bromierung von β,β -Dimethylstyrol 11g in Chloroform und Kochen des rohen öligen Dibromids 14g mit ethanolischer KOH zugänglich⁶¹.

Die Triphenylvinylbromide 17j und 17k werden nach Koelsch²⁴ ebenso wie 9-(Brom-phenylmethyliden)-2,7-dimethylfluoren 17l am besten direkt aus den entsprechenden Carbinolen 13 mit Brom in Eisessig/Chloroform dargestellt. Im Falle 13i bromiert man mit NBS (das Olefin 11i erleidet mit Brom nämlich eine Gerüstumlagerung, vgl. Kap. 2.2.2.2.); das hier faßbare 2-(Brom-phenylmethyl)-1,1,3,3-tetramethyl-2-indanol 16i wird mit Thionylchlorid in Pyridin²³ zu 17i dehydratisiert.

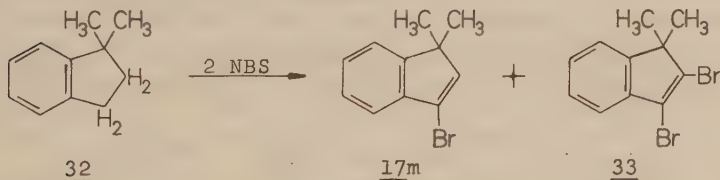
Auf besondere Schwierigkeiten stieß die Synthese des 1-Brom-3,3-dimethylindens 17m. 3,3-Dimethyl-1-indanon 18 reagiert mit Phosphorpentachlorid in Benzol unter Chlorwasserstoffabspaltung in guter Ausbeute zu 1-Chlor-3,3-dimethylinden 31⁶². Die Metallierung mit Lithium in THF verläuft jedoch sehr uneinheitlich und ist zur Gewinnung eines sauberen Lithiumderivats 4m nicht geeignet. Die anschließende Bromierung, die zu 17m führen sollte, lieferte dieses dann auch nur in geringer Ausbeute und stark verunreinigt.



Die Umsetzung von 18 mit Phosphorpentabromid oder mit dem Phosphortrichlorid/Brom-Gemisch analog der Reaktion 18 $\rightarrow$ 31 führt vermutlich zu Bromierung in α -Stellung und/oder im aromatischen Ring.

Der naheliegende Versuch, Brom an 3,3-Dimethylinde 11m zu addieren, liefert ca. 60 % cis- und 40 % trans-1,2-Dibrom-3,3-dimethylinde 14m. Das thermolabile trans-Dibromid ergibt bei der Behandlung mit ethanolischer KOH bevorzugt 2-Brom-3,3-dimethylinde, das cis-Dibromid hingegen 1-Brom-3,3-dimethylinde 17m. Reines 17m ist so nicht erhältlich, weil das labile trans-Dibromid nicht abgetrennt werden kann.

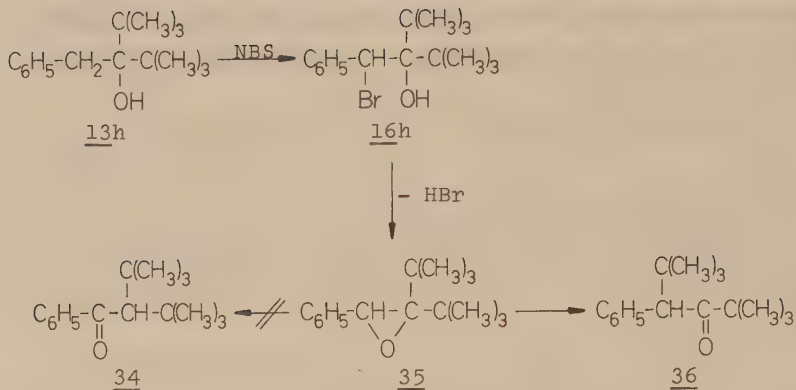
1,1-Dimethylinde 32 erhält man durch Wolff-Kishner-Reduktion von 18 oder katalytische Hydrierung von 11m. Seine radikalische Bromierung mit 2 mol N-Bromsuccinimid, die unter gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung erfolgt, liefert 17m in guter Ausbeute. Das Präparat enthält als Verunreinigung vermutlich 1,2-Dibrom-3,3-dimethylinde 33.



2.2.2. Umlagerungen bei Syntheseversuchen zu 17h und 17i

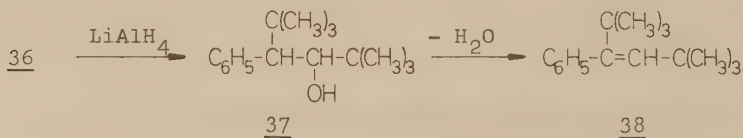
2.2.2.1. tert.-Butyl-Wanderung statt 17h

Die Umsetzung von β, β -Di-tert.-butylstyrol 11h mit Brom führt zu einem komplexen Gemisch unbekannter Produkte, aus denen das Bromolefin 17h nicht isoliert werden kann. Als ich versuchte, statt dessen die 11h-Vorstufe 13h radikalisch zu bromieren, konnte ich 16h nicht fassen, sondern isolierte ein Keton, dessen Spektren auf die Struktur 36 paßten (zwei tert.-Butylsignale im NMR-Spektrum).



Um die Struktur zu sichern und die zu 34 führende Wasserstoffverschiebung auszuschließen, wurde 36 chemisch modifiziert.

Da die Wolff-Kishner-Reduktion in Glykol nicht gelang, wurde zum Alkohol 37 reduziert, der mit Thionylchlorid in Pyridin das Olefin 38 lieferte; unter diesen Bedingungen ist eine Umlagerung nicht zu erwarten. 38 war nicht identisch mit dem früher hergestellten β, β -Di-tert.-butylstyrol 11h, das aus 34 hätte entstehen müssen. Es ließ sich nicht katalytisch hydrieren.

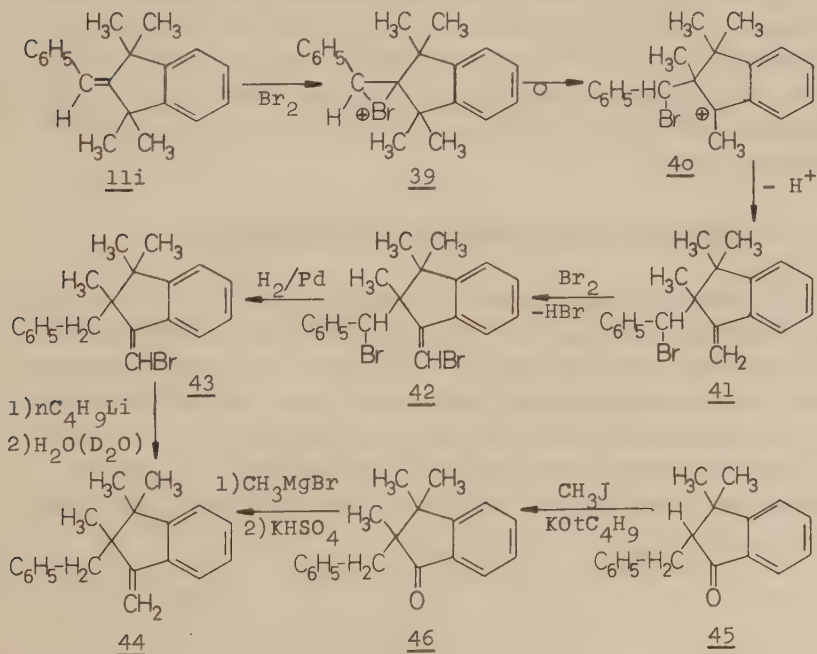


Da von 37 und 38 korrekte Analysenwerte und die erwarteten Spektren erhalten wurden (s. exp. Teil), scheint die Struktur 36 somit gesichert. Die rasche HBr-Eliminierung aus 16h in neutralem Milieu ist bemerkenswert und hängt wahrscheinlich mit dem sterischen Druck der tert.-Butylgruppen zusammen. Ob dabei 35 als Zwischenstufe auftritt, ist nicht sicher. Die sterisch beengten Verhältnisse lassen sich auch am NMR-Spektrum von 37 ablesen: Die beiden tertiären Protonen koppeln mit nur 1.1 Hz statt ca. 7 Hz bei freier Rotation um die C-C-Einfachbindung.

2.2.2.2. Methyl-Wanderung statt 17i

Die vorstehend beschriebenen Ausweichreaktionen hatten zur Folge, daß das Bromolefin 17h nicht zu erhalten war. Als ich deswegen plante, stattdessen 17i herzustellen, um die zweifache tert.-Alkylsubstitution in β -Stellung zu simulieren, stieß ich zunächst auf eine Methylwanderung. Bei der Behandlung des Olefins 11i ($C_{20}H_{22}$) mit Brom in Eisessig wurde ein Dibromid $C_{20}H_{20}Br_2$ erhalten, das also um zwei Wasserstoffatome ärmer war als das Ausgangsolefin. Verwendet man Brom im Überschuß, so entsteht nur das Dibromid, während andernfalls 11i teilweise unumgesetzt bleibt.

Da das NMR-Spektrum des Dibromids drei Methylsignale und zwei Einprotonensingulets im Olefingegebiet aufweist, vermuteten wir, daß es die Struktur 42 besitze. Einen ersten Hinweis ergab die Behandlung mit KOH in siedendem Ethanol, bei der nur ein Brom entfernt und die Ethoxygruppe eingeführt wird. (Außer den neuen Signalen einer Ethylgruppe wird das charakteristische NMR-Spektrum von 42 nur wenig verändert.)



Anscheinend kann die Zwischenstufe 39 weder Bromid addieren noch ein Proton abspalten (zu 17i). Obwohl 17i herstellbar ist (Kap. 2.2.1.), verschafft sich 39 unter den hier zutreffenden "Carbenium-Bedingungen" sterische Erleichterung durch Methylierung zum Benzylkation 40. Anschließend erfolgt die Zweibromierung zu 42 über 41 oder ein äquivalentes Zwischenprodukt.

Zur Sicherung der Struktur 42 wurde zunächst das benzylständige Brom durch katalytische Hydrierung entfernt. Im NMR-Spektrum des entstandenen Monobromids 43 ist nur noch ein olefinisches Einprotonen-Singulett vorhanden; neu tritt das AB-Spektrum der CH_2 -Gruppe auf, die sich in chiraler Umgebung befindet. Man entfernt das zweite Bromatom durch Halogen-Metall-Austausch mit Butyllithium und hydrolysiert bzw. deuterolysiert zum Olefin 44. Im NMR-Spektrum ist nun das Auftreten von zwei Olefinsignalen ohne Kopplungsaufspaltung charakteristisch für die exocyclische Methylengruppe⁵⁰; wiederum erscheint die benzyli-sche Methylengruppe als AB-Spektrum.

44 konnte mangels ausreichender Substanzmengen nicht analysenrein erhalten werden. Der eindeutige Strukturbeweis gelang aber durch unabhängige Synthese; die NMR-Spektren der beiden Präparate waren identisch. Hierzu wurde 3,3-Dimethyl-1-indanon 18 in bekannter Weise^{63,64} in der 2-Stellung zu 45 benzyliert, das bei der 2-Methylierung 46 lieferte. Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid führte zum tertiären Alkohol, der zu 44 dehydratisiert wurde.

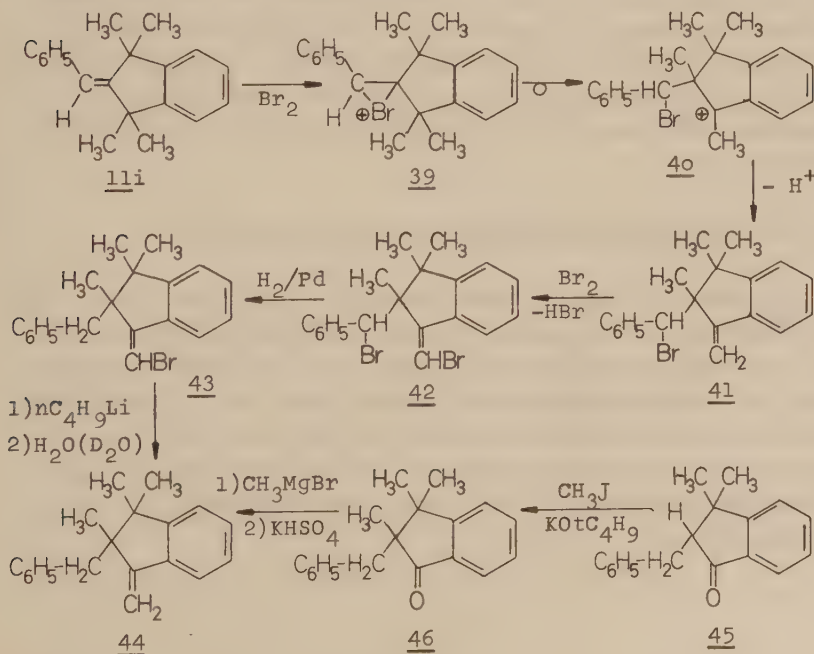
2.2.3. Eigenschaften substituierter Vinylbromide 17

Die kernsubstituierten α -Bromstyrole 17a - 17f sowie α -Brom- β , β -dimethylstyrol 17g und 1-Brom-3,3-dimethylinden 17m sind farblose bis blaßgelbe Flüssigkeiten, die sich sogar bei Licht- und Sauerstoffausschluß langsam braun bis rot verfärben. Die Triphenylvinylbromid-Derivate 17j, 17k und 17l bilden hellgelbe Kristalle und sind, wie auch das farblose kristalline 2-(Brom-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan 17i, unbegrenzt haltbar.

2.2.2.2. Methyl-Wanderung statt 17i

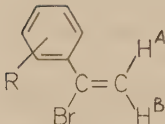
Die vorstehend beschriebenen Ausweichreaktionen hatten zur Folge, daß das Bromolefin 17h nicht zu erhalten war. Als ich deswegen plante, stattdessen 17i herzustellen, um die zweifache tert.-Alkylsubstitution in β -Stellung zu simulieren, stieß ich zunächst auf eine Methylwanderung. Bei der Behandlung des Olefins 11i ($C_{20}H_{22}$) mit Brom in Eisessig wurde ein Dibromid $C_{20}H_{20}Br_2$ erhalten, das also um zwei Wasserstoffatome ärmer war als das Ausgangsolefin. Verwendet man Brom im Überschuß, so entsteht nur das Dibromid, während andernfalls 11i teilweise unumgesetzt bleibt.

Da das NMR-Spektrum des Dibromids drei Methylsignale und zwei Einprotonensingulets im Olefingegebiet aufweist, vermuteten wir, daß es die Struktur 42 besitze. Einen ersten Hinweis ergab die Behandlung mit KOH in siedendem Ethanol, bei der nur ein Brom entfernt und die Ethoxygruppe eingeführt wird. (Außer den neuen Signalen einer Ethylgruppe wird das charakteristische NMR-Spektrum von 42 nur wenig verändert.)

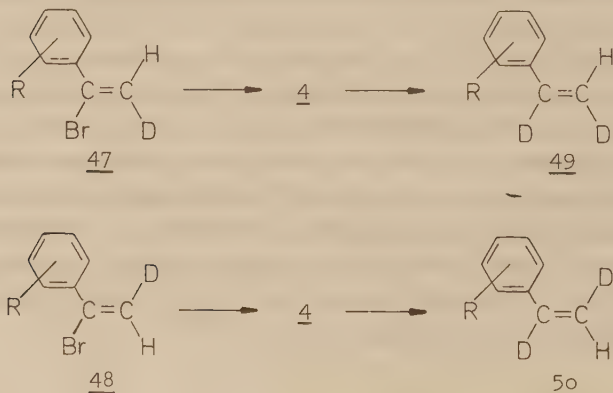


Nimmt man nun an, daß der Substituent Brom mindestens so viel Raum wie eine Methylgruppe beansprucht und α ,ortho-Disubstitution zu vergleichbarer sterischer Hinderung führt wie die ortho-Disubstitution, so sind 2-Methyl- α -bromstyrol 17c und 2,6-Dimethylstyrol 11d im Diederwinkel vergleichbar, und man kann die NMR-Signale von H^A und H^B in 17c wie in 11d zuordnen, also die Überkreuzung der chemischen Verschiebungen erklären (Tabelle 6). Hierfür spricht auch der Sprung in den J_{AB} -Werten (vgl. Kap. 2.1.2.).

Tabelle 6: 1H -NMR-Verschiebungen δ , in ppm, und Kopplungskonstanten J , in Hz, der Vinylprotonen kernsubstituierter α -Bromstyrole 17 in Tetrachlorkohlenstoff

	<u>17</u>	a	b	c	d	e	f
δ_A	5.97	5.98	5.60	5.62	5.64	6.13	
δ_B	5.65	5.65	5.75	5.89	5.78	5.82	
J_{AB}	1.9	1.7	1.2	1.2	1.2	1.9	

Dieses Resultat konnte mit Hilfe β -deuterierter α -Bromstyrole (Kap. 2.2.4.) auf eine solidere Basis gestellt werden. Man überführt die deuterierten α -Bromstyrole 47 und 48 in Pentan unter Retention der Konfiguration (wie später erläutert) in die Lithiumverbindungen 4 und deuterolysiert, ebenfalls unter Retention, zu den α , β -Dideuterostyrolen 49 und 50.

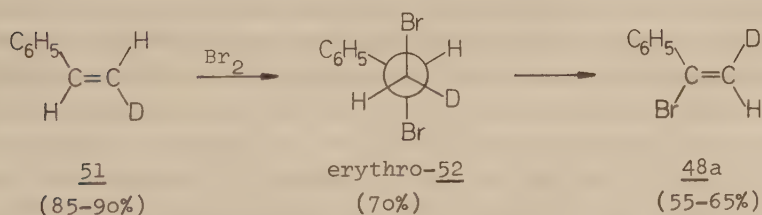


Dabei muß aus 47 (Z-Konfiguration) (E)-49 und aus (E)-48 (Z)-50 entstehen. Da die Konfiguration der Dideuterostyrole 49 und 50 NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Styrolen 11 eindeutig bestimmbar ist⁶⁷, ist somit auch die Konfiguration von 47 und 48 gesichert.

47 und 48 entstehen bei der Darstellung als Gemische, jedoch nicht immer im Verhältnis 1:1. Man erhält dann nach obiger Reaktionsfolge wieder Gemische aus 49 und 50, die dasselbe Produktverhältnis zeigen.

2.2.4. Einführung eines Deuteriumatoms in die β -Stellung kernsubstituierter α -Bromstyrole 17

Käufliches (E)- β -Bromstyrol enthält ca. 10 % des Z-Isomeren und läßt sich mit Hilfe von Ethylmagnesiumbromid nahezu stereospezifisch in die Grignardverbindung überführen⁶⁷, deren Zersetzung mit Deuteriumoxid (E)- β -Deuterostyrol 51 mit einem Gehalt von 10-15 % des (Z)-Isomeren ergibt. Die Bromaddition erfolgt entgegen Angaben in der Literatur⁶⁸ nicht völlig stereospezifisch; man erhält ein Gemisch aus 70 % erythro- und 30 % threo- β -Deuterostyrol-dibromid 52.



Die vicinale H-H-Kopplungskonstante $^3J=10.8$ Hz der erythro-Verbindung (in CDCl_3 bei 27°C ; threo-52: $^3J=5.3$ Hz) deutet darauf hin, daß die oben dargestellte Konformation 52 die günstigste ist.

Spaltet man aus dem Gemisch der Isomeren 52 mit ethanolischer KOH oder mit Natriumethylat in Ethanol Bromwasserstoff ab, so erhält man Gemische aus 55-65 % (E)- α -Brom- β -deuterostyrol 48a und 35-45 % des (Z)-Isomeren 47a. Auch die Eliminierung ver-

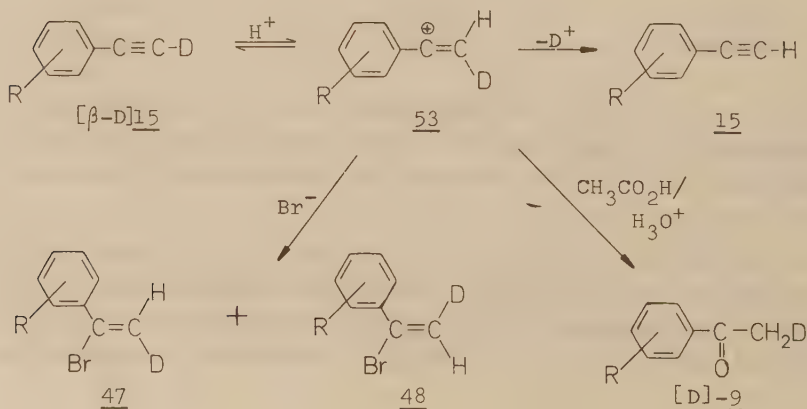
läuft also nicht stereospezifisch.

Zur Deuteriummarkierung von 17c, 17d und 17e wurden die Arylacetylene 15c, 15d und 15e zunächst mit Butyllithium und anschließend mit Deuteriumoxid zu den Acetylenen $[\beta\text{-D}]15c$, 15d und 15e umgesetzt. Die Bromwasserstoffanlagerung wie in Abschnitt 2.2.1. führt zu $[\beta\text{-D}_1]17c$, 17d und 17e. Diese Addition erfolgt wieder nicht stereospezifisch, die (E)-Isomeren 48 entstehen jedoch, einem nur schwachen Vorzug der cis-Addition von HBr entsprechend, immer im Überschuß (Tabelle 7).

Tabelle 7: HBr-Addition an die Arylacetylene $[\beta\text{-D}]15$

$[\beta\text{-D}]15$	E/Z-Verhältnis	% Deuteriumgehalt	% Acetophenon <u>9</u>
c	59 : 41	80	10
d	75 : 25	100	0
e	54 : 46	71	20

Die isotoopenreinen mono-orthosubstituierten Phenylacetylene $[\beta\text{-D}]15c$ und 15e liefern dabei ein Produkt, das 20-30 % der nicht deuterierten Verbindung 17 enthält, während $[\beta\text{-D}]15d$ vollständig deuteriertes $[\beta\text{-D}_1]17d$ bildet. Auch die bei 15c und 15e als Nebenprodukte gebildeten Acetophenone 9 entstehen bei 15d nicht. Diese Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß 17d zumindest teilweise nach einem anderen Mechanismus gebildet wird als 17c und 17e.



Lineare Vinylkationen 53 müßten 47 und 48 in praktisch gleicher Menge liefern; sie werden als Zwischenstufe bei der Solvolyse von α -Arylvinylhalogeniden⁶⁹⁻⁷² oder der H-X-Addition an Phenylacetylene^{60,73,74} auf Grund kinetischer Daten und der Stereochemie der Produkte vorgeschlagen. So fanden Miller und Kaufman⁷² für die Solvolyse substituierter Triaryljodethylen eine nahezu lineare Korrelation mit den Brown'schen σ^+ -Konstanten mit einem ρ -Wert von -3.6, der ähnlich dem für die Hydratation von Phenylacetylenen gefundenen Wert von $\rho = -4.3$ ⁷³ ist. Der von mir beobachtete H/D-Austausch könnte über das Vinylkation 53 laufen. Allerdings fanden Noyce und Schiavelli⁷⁴ bei der unter ähnlichen Bedingungen ablaufenden Hydratation von Phenylacetylen in D₂O/D₂SO₄ nach 58 % Umsatz nur ca. 1 % Deuterium im unumgesetzten Phenylacetylen, und Eaborn und Mitarbb.⁷³ isolierten nach der Reaktion von β -tritiummarkiertem Phenylacetylen mit Essigsäure/Schwefelsäure unumgesetztes Ausgangsprodukt, das kein Tritium verloren hatte. Analoge Untersuchungen an ortho-substituierten Phenylacetylenen wurden jedoch nicht durchgeführt.

Ich stellte sicher, daß unter den Bedingungen der HBr-Anlagerung an 15 keine Solvolyse von 47 bzw. 48 eintritt (keine Minderung des Deuteriumgehalts von 47 bzw. 48 mit HBr/Eisessig). Daher muß die Protonierung von [β -D] 15 in den von mir untersuchten Fällen 15c und 15e wohl doch reversibel sein, um den H/D-Austausch erklären zu können. Daß ortho-substituierte Phenylacetylene langsamer als meta- und para-substituierte hydratisiert werden, ist mit einer Behinderung der Solvation der intermediären Vinylkationen erklärt worden⁷³. Im Fall der zweifach ortho-substituierten Verbindung 15d wird daher möglicherweise 53 nur mehr in geringem Maße gebildet, und die Reaktion besitzt eher den Charakter einer synchron verlaufenden cis-Addition, womit der fehlende H/D-Austausch und der erhöhte Vorzug von 48d erklärt würde. Die durchgeführten Versuche reichen jedoch nicht aus, um zwischen beiden Mechanismen klar zu unterscheiden.

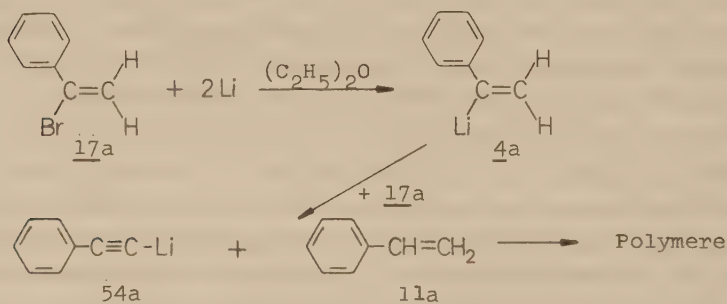
Anhand der ¹H-NMR-Spektren von Gemischen aus 17 und [β -D₁] 17 konnte in den Fällen 17a, 17c und 17e der Deuteriumisotopie-

shift ermittelt werden. Die Resonanzen der Vinylprotonen von 47 und 48 sind gegenüber 17 um 0.6 Hz (c,e) bzw. 0.8 Hz (a) (bei 60 MHz) gegen höheres Feld verschoben, was den üblichen Beobachtungen entspricht⁷⁵.

3. Darstellung der Vinylolithium-Verbindungen 4

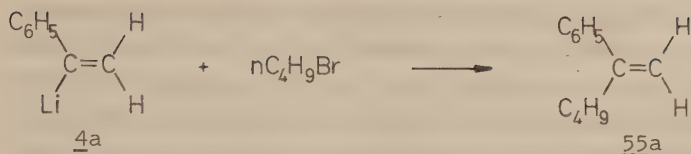
3.1. In Ethern als Lösungsmittel

Die Umsetzung von α -Bromstyrol 17a mit Lithium in Ether bei 8-10 °C ⁷⁶ führt zu einem Gemisch aus α -Lithiostyrol 4a, Lithiumphenylacetylid 54a und Polystyrol, wobei zunächst gebildetes 4a als Base aus 17a HBr abspaltet und so 54a bildet.



Die Vinylbromide 17g und 17k, bei denen keine HBr-Eliminierung möglich ist, ließen sich in Ether quantitativ in die Lithium-Verbindungen 4g und 4k überführen. Eine Durchführung dieser Reaktion in polarerer Lösungsmitteln wie THF oder Glykoldimethylethern (Glyme, Diglyme) scheitert, da 4g und 4k sich unter diesen Bedingungen überraschenderweise umlagern (Kap. 6 und 7).

Curtin und Harris⁵ setzten 17a mit *n*-Butyllithium in Ether bei -35 °C um und isolierten nach der Carboxylierung reine Atropasäure. Unter diesen Bedingungen erhielt ich aber ein Gemisch aus 35 % Atropasäure und 65 % Phenylpropionssäure, bei -78 °C nur ein 1:1-Gemisch aus beiden. Im polarerer Lösungsmittel Diglyme entsteht bei -78 °C nur 54a und 2-Phenyl-1-hexen 55a, das sich vermutlich durch Reaktion von 4a mit *n*-Butylbromid bildet, da man es auch nach dem Erwärmen *n*-Butylbromid enthaltender Lösungen von 4a in Ether beobachtet.



Curtin und Mitarbb.^{7,13} stellten salzfreie Triarylvinylolithium-Verbindungen aus den Bis(triarylvinyl)quecksilber-Verbindungen mit Butyllithium her. Das Entstehen von Dibutylquecksilber wird bei der Reaktion mit metallischem Lithium vermieden. Diese Methode erwies sich jedoch in den hier untersuchten Fällen als ungünstig, da die Darstellung und Reinigung der Quecksilber-Verbindungen präparativ sehr aufwendig ist. In der Erwartung ähnlicher Schwierigkeiten sah ich auch davon ab, salzfreie Verbindungen 4 über die Vinylzinn-Verbindungen⁹ darzustellen. Nur zum Vinylolithium 4n⁸ schlug ich diesen Weg ein.

3.2. In Pentan/Hexan als Lösungsmittel

Um eine größere Zahl von NMR-Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchführen zu können, mußte eine Darstellungsmethode gefunden werden, die folgenden Anforderungen genügt:

1. Möglichst einfache, schnelle und in guter Ausbeute verlaufende Synthese,
2. Keine oder nur wenige, im NMR-Spektrum nicht störende Nebenprodukte,
3. Darstellungsmöglichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln oder in einem leicht zu entfernenden, also unpolaren Lösungsmittel.

Ich benutzte als Standardverfahren zur Synthese nahezu aller hier untersuchten Vinylolithium-Verbindungen 4 die Umsetzung der Vinylbromide 17 mit n-Butyllithium in Pentan bei tiefer Temperatur. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und einigem Rühren fallen 4a, 4b, 4g, 4i, 4j und 4k aus und lassen sich als farblose bis gelbe Pulver isolieren. 1-Lithio-3,3-dimethylinden 4m kristallisiert unter diesen Bedingungen erst nach Zugabe von wenig Diethylether als Monoetherat. Die ortho-substituierten α -Styryllithium-Verbindungen 4c, 4d und 4e sind gelbe, hoch-

viskose Öle und bleiben gelöst. Nach ihrer Darstellung müssen bei möglichst tiefer Temperatur Lösungsmittel und n-Butylbromid im Hochvakuum abgezogen werden. Die Reaktionsgemische in Pentan können einige Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, da die Kopplungsreaktion mit Butylbromid zu 55 in Pentan langsam ist. Beim Arbeiten mit tert.-Butyllithium erfolgte nach dem Einengen der Lösung eine heftige, von Gasentwicklung begleitete Zersetzung, wobei wohl unter HBr-Eliminierung aus tert.-Butylbromid Isobuten entstand.

n-Butyllithium kann aus kernsubstituierten α -Bromstyrolen 17 in Konkurrenz zum Halogen-Metall-Austausch auch HBr abspalten und die entstehenden Arylacetylene 15 zu Lithiumarylacetyliden 54 deprotonieren. Diese Reaktion läßt sich durch unpolare Solventien oder tiefe Temperatur weitgehend unterdrücken. So setzt sich 4-Methyl- α -bromstyrol 17b mit Butyllithium in Pentan bei -78°C zu reinem 54b, bei -110 bis -120°C aber zu reinem 4b um. α -Bromstyrol 17a selbst liefert dagegen zwischen -78 und $+20^{\circ}\text{C}$ immer nahezu reines 4a (vgl. aber 3.1. zur Bildung in Ether).

4-Trifluormethyl- α -bromstyrol 17f verbraucht bei -110°C drei bis vier Äquivalente n-Butyllithium. Ein unmittelbar nach der Umsetzung noch bei tiefer Temperatur aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt nur breite Signale polymerer Produkte.

9-(Lithio-phenylmethyliden)-2,7-dimethylfluoren 4l bildet sich aus 14l als Kristallpulver. Schon bei -20°C koppelt es jedoch in kurzer Zeit vollständig mit n-Butylbromid zu 55l und konnte daher nicht untersucht werden.

2-Lithiopropen 4o⁹ und 1-Lithiopropen 4p^{6,7,9}, die nur zu Vergleichszwecken benötigt wurden, erhielt man durch Metallierung der entsprechenden Vinylbromide mit Lithium in Ether nach Literaturangaben.

Die beschriebene Standardmethode hätte eigentlich salzfreie Lithium-Verbindungen liefern sollen. Wegen der bereits erwähnten HBr-Abspaltung aus 17 oder der Kopplungsreaktion von 4 mit Butylbromid enthielten alle Proben etwas Lithiumbromid. Im Fall einiger kristalliner Lithium-Verbindungen, wo weder Kopplungsprodukt 55 noch Lithiumarylacetylid 54 nachgewiesen werden

konnten, muß wohl die Reaktion von Butylbromid mit überschüssigem Butyllithium für das Entstehen von Lithiumbromid verantwortlich sein.

Als weitere, allerdings in geringer Menge auftretende, Verunreinigungen waren Butyllithium (NMR-Triplett oberhalb von TMS) und Polymere zu beobachten.

Zum Nachweis und zur Ausbeutebestimmung von 4 wurden - neben der NMR-Spektroskopie - die Umsetzungen mit Deuteriumoxid zu α -deuterierten Ethylenderivaten [α -D]11, mit Kohlendioxid zu den Carbonsäuren oder mit Trimethylchlorsilan zu den Trimethylsilylderivaten herangezogen.

4. Eigenschaften der α -Arylvinyllithium-Verbindungen 4 im Grundzustand

4.1. Löslichkeit und Stabilität

Die in dieser Arbeit dargestellten Lithium-Verbindungen 4 sind ohne Lösungsmittel in Stickstoffatmosphäre nahezu unbegrenzt haltbar. Verunreinigungen, die die langsame Rotfärbung im Festkörper bzw. die rasche Blaufärbung anfangs blaßgelber Lösungen in THF hervorrufen, sind im ^1H -NMR-Spektrum nicht nachweisbar. Die kristallinen α -Lithiostyrole 4a und 4b sowie Vinyllithium 4n zersetzen sich in Substanz unter dem Einfluß von Spuren Wasser oder Sauerstoff explosionsartig zu schwarzen Polymeren, die wahrscheinlich noch anionische Zentren besitzen, da sie bei der vollständigen Hydrolyse heftig reagieren. Auch beim Abfüllen in trockene, erstmals benutzte NMR-Röhrchen kann Verpuffung eintreten.

In Kohlenwasserstoffen wie Pentan oder Benzol lösen sich nur die nicht kristallisierenden α -Lithiostyrole 4c, 4d und 4e. Allerdings konnte 4a durch Zugabe von etwa einem Äquivalent Ether in Pentan aufgelöst werden. Die Löslichkeit in polaren Solventien wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Tetramethyl-ethylendiamin (TMEDA) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) ist gut. So lassen sich zumindest in Ether oder THF Konzentrationen bis zu 2 molar (formal) erreichen. 1-Lithio-3,3-dimethyl-1-inden 4m bildet ein kristalli-

nes Monoetherat, das sich nicht mehr in Ether, wohl aber in THF löst.

Wie üblich⁷⁷ sinkt die Stabilität solcher Lösungen mit steigender Polarität des Lösungsmittels. In Dekalin zersetzt sich 4a bei ca. 130 °C, in THF oberhalb ca. 100 °C. In Diethylether, THF und TMEDA beträgt die Halblebensdauer von 4 bei Raumtemperatur mehrere Tage bis Wochen, in DME - mit gleicher Dielektrizitätskonstante wie THF⁷⁸ - entgegen allgemeinen Angaben in der Literatur⁷⁹ bei 0 °C nur einige Stunden, während in reinem HMPT oder Triethylenglykol-dimethylether auch bei tiefen Temperaturen bald Zersetzung eintritt. In Ether und THF entsteht dabei als Zersetzungsprodukt Ethylen ($\delta = 5.30$ ppm). Versuche, das Lithiumion durch makrocyclische Polyether (Kronenether) oder klathratbildende Amine als Kryptate besonders gut zu solvatisieren, scheiterten ebenfalls an augenblicklicher Zersetzung unter Abscheidung unlöslicher Niederschläge. Alkylsubstituierte Vinylolithium-Verbindungen sind, wie Vinylolithium 4n selbst, noch instabiler und zersetzen sich in THF bei 20 °C innerhalb weniger Stunden. Desgleichen mißlang mir auch, in Übereinstimmung mit Literaturangaben⁸⁰⁻⁸², die Darstellung der zu 4 analogen Natrium- und Kaliumverbindungen.

4.2. Gleichgewichts-Isotopieeffekt und Strukturvorschlag

4.2.1. β -Deutero- α -lithiostyrole [β -D₁]4

Wegen der konfigurativen Labilität von α -Arylvinyllithium-Verbindungen stellt sich in Lösungen der β -monodeutierten α -Lithiostyrole rasch das Gleichgewicht zwischen (E)- und (Z)-Isomeren 56 ein.



Das zum Lithium cis-ständige Proton H^C in (Z)-56 absorbiert im NMR-Spektrum bei höherem Feld als H^t in (E)-56. Dies geht aus der Deuterolyse der deuterierten Lithium-Verbindungen 4a, 4c, 4d und 4e hervor, bei der das entsprechende (E)- α, β -Dideuterostyrol⁶⁷ in etwas größerer Menge als das (Z)-Isomer⁶⁷ gebildet wird (vgl. Kap. 2.2.3.). Auch im Vinylolithium⁸³, 1-Lithio-propen^{8,84} und 1-Lithio-1-phenyl-1-buten¹⁵ erscheint H^C bei höherem Feld als H^t (vgl. Kap. 4.4.2.).

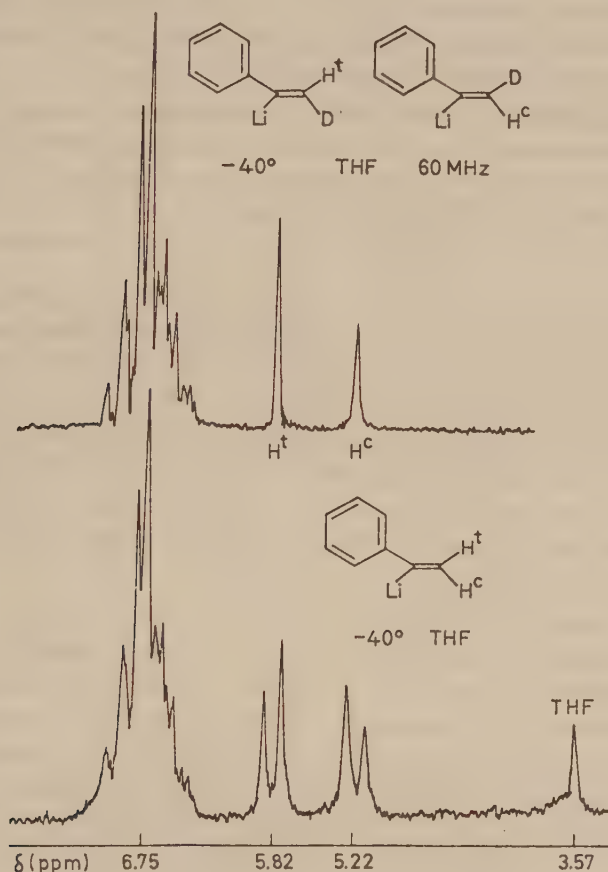


Abb. 1: Gleichgewichts-Isotopieeffekt an [β -D₁] 4a

Die obere Hälfte von Abb. 1 zeigt, daß das E/Z-Gleichgewicht ein wenig zugunsten des (E)-Isomeren 56 verschoben ist. Dabei sind die unterschiedlichen Signalhöhen der olefinischen Protonen bei $\delta=5.18$ und 5.78 ppm teilweise auf die größere Linienbreite des H^C -Signals zurückzuführen. Die untere Hälfte der Abb. 1 mit dem AB-Spektrum ($J=8.1$ Hz) des nicht deuterierten 4a läßt dies gut erkennen. Sowohl durch computer-simulierte Linienformanalyse als auch durch sorgfältige Integration findet man $53(^{\pm 1.5})\%$ (E)-56 neben $47(^{\pm 1.5})\%$ (Z)-56. Dieses Konzentrationsverhältnis ändert sich weder bei Variation der Temperatur, der Substituenten R in 4a, 4c, 4d und 4e noch des Lösungsmittels (Pentan, Ether, TMEDA, THF oder HMPT in THF).

Die Gleichgewichtskonstante K_D in Gleichung (1) beinhaltet einen bemerkenswert großen sekundären Isotopieeffekt K.

$$K = \frac{K_D}{K_H} = K_D = \frac{[(E)-56]}{[(Z)-56]} = 1.13 \pm 0.07 \quad (1)$$

Sechs Deuteriumatome verursachten bei der Racemisierung von 9,10-Dihydrophenanthren-Derivaten⁸⁵ einen sterischen Isotopieeffekt von 1.14 und bei der Alkylierung des 2,6-Dimethylpyridins eine Beschleunigung auf das 1.09fache⁸⁶. Noch etwas größere Gleichgewichtsisotopieeffekte hatten Maercker und Mitarbb.^{87,88} bei der Homoallylumlagerung von 3,3- oder 4,4-Dideutero-4-lithio-1-buten und ähnlichen Grignardverbindungen gefunden, wobei aber das Metallatom die Bindung zur CH_2 -Gruppe vor der zur CD_2 -Gruppe bevorzugte.

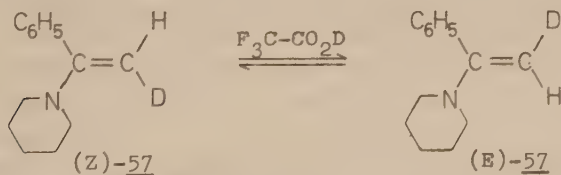
CH- und CD-Bindungen haben die gleiche Potentialkurve, differieren aber wegen der unterschiedlichen Nullpunktsenergie in ihren Schwingungsamplituden: Die CD-Bindung ist effektiv kürzer als die CH-Bindung. Infolgedessen ist Deuterium elektropositiver als Wasserstoff⁸⁹. Es ist nicht ohne weiteres einzusehen, ob sich dieser induktive Effekt auf das E/Z-Gleichgewicht von 56 auswirken sollte, da die bindungsmäßige Entfernung zwischen Deuterium und Lithium in beiden Positionen gleich ist.

Sterische Isotopieeffekte sollten daran erkennbar sein, daß der Entropieinhalt beider Isotopomeren gleich ist⁹⁰. Die hier erreichbare Meßgenauigkeit reicht jedoch nicht aus, um dieses Kri-

terium anzuwenden. Die Temperaturkonstanz des Gleichgewichts zwischen -60 und $+40$ °C deutet zwar eher auf gleichen Enthalpieinhalt für (Z)- und (E)-Isomer hin ($\Delta H^\circ = 0$), sodaß der Unterschied der freien Enthalpien $\Delta G^\circ = 0.075$ kcal/mol vollständig auf eine Entropiedifferenz ΔS° von 0.25 Clausius zurückzuführen wäre. Nimmt man aber umgekehrt $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$ (und $\Delta S^\circ = 0$) an, so liegt die berechnete Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (ΔK_D ca. 0.05 über 100 °C) noch innerhalb der Fehlergrenzen.

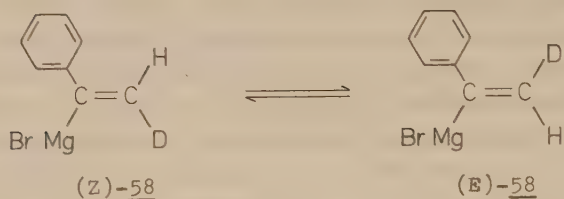
Wenn sterische Wechselwirkungen die Gleichgewichtslage beeinflussen, so muß Lithium in 4 (bzw. 56) gegenüber D/H größer als die α -Arylgruppe erscheinen. Dies widerspricht zwar Beobachtungen von Curtin^{7,12} und Nesmeyanov¹⁴, daß sich (Z)-Stilbenyllithium (Z)-2 vollständig zu (E)-2 umlagert, wonach also der Phenylrest größer als Lithium wäre. Andererseits hatten Phenylrest und Lithium bei Äquilibrierungsversuchen von Panek und Mitarbb.¹⁵ ähnliche Größen gegenüber einer Ethylgruppe; einen Grund hierfür nannten die Autoren nicht¹⁵.

Ohne mich auf eine sterische Ursache festzulegen, möchte ich als Arbeitshypothese zur Erklärung des Gleichgewichts isotopieeffekts eine dimere Struktur für 4 vorschlagen. Zweifellos läßt sich nur eine ungewöhnliche Struktur mit der ungewöhnlichen Gleichgewichtslage vereinbaren. Ich habe nämlich bei der Untersuchung monomerer Modellverbindungen für 56 keinen ähnlichen Effekt finden können:



So besitzen die olefinischen Signale von $[\beta\text{-D}_1]$ α -Piperidinstyrol (Z)-57 und (E)-57 gleiche Intensitäten. Zur Einführung von Deuterium in die undeuterierte Verbindung diente Deutero-trifluoressigsäure, die auch die Gleichgewichtseinstellung katalysierte. Die geringfügig größere Linienbreite des Hochfeldsignals dürfte auf Restkopplung mit dem ^{14}N -Kern zurückgehen. Derartige Kopplungen sind nur bei Enammoniumionen untersucht wor-

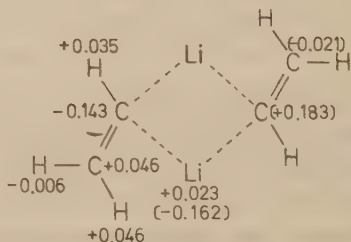
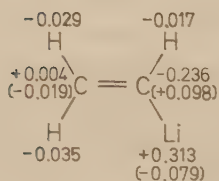
den⁹¹; die Zuordnung der NMR-Signale von 57 ist nicht bekannt.

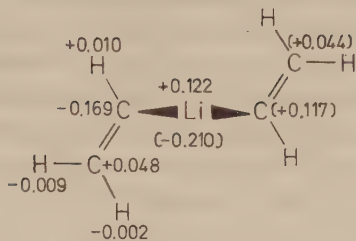


Größere Ähnlichkeit mit 56 erwartet man von den $[\beta\text{-D}_1]$ α -Aryl-vinylmagnesiumbromiden 58. Grignardverbindungen sind in Ethersolventien monomer⁹²⁻⁹⁴. Durch Darstellung von 58 aus Gemischen von $[\beta\text{-D}_1]$ α -Bromstyrolen mit erhöhtem Anteil eines Isomeren konnte die rasche Gleichgewichtseinstellung gezeigt werden. Wie beim oben erwähnten Enamin fand ich für (Z/E)-58 als Gleichgewichtskonstante 1.00 ± 0.05 (in THF).

4.2.2. Strukturvorschläge

1969 publizierten Peyton und Glaze⁹⁵ CNDO/2-Rechnungen⁴⁹ an monomeren Vinylolithium sowie zwei theoretisch denkbaren Dimeren. Obwohl Vinylolithium 4n selbst in THF tetramer vorliegt¹⁶, erscheinen die angegebenen Strukturen der Dimeren als gute Modelle für meine α -Arylvinylolithium-Verbindungen. Da die Autoren keine genauen Angaben zur Geometrie machten, haben wir die Rechnungen wiederholt; einige Ergebnisse sind in den Formelbildern festgehalten.





61

Abb. 2: Berechnete Ladungsdichten möglicher Vinylolithium-Strukturen. (In Klammern: π -Ladungsdichten)

Die beiden Dimeren 60 und 61 unterscheiden sich nur in der Anordnung der zentralen $C(Li)_2C$ -Einheit. Während bei 60 mit planarem α -Kohlenstoff alle Atome in einer Ebene liegen, besitzt 61 eine annähernd tetraedrische Anordnung an den α -Kohlenstoffatomen; das eine Lithiumatom in 61 ist über der Zeichenebene, das andere in gleichem Abstand darunter zu denken. Die Geometrie wählten wir ähnlich derjenigen, die Zerger und Stucky⁹⁶ bei der Röntgenstrukturanalyse des TMEDA-Addukts von Bicyclo[1,1,0]butyl-1-lithium, der einzigen dimeren Lithium-Verbindung mit gesicherter Struktur, gefunden hatten. Die meisten Rechenresultate ändern sich, wie bereits bekannt⁹⁵, bei Variation der Lithiumkoordinaten nur geringfügig. Ich gebe daher stets nur Ergebnisse von Rechnungen an, bei denen die beiden Lithiumatome und die beiden α -Kohlenstoffatome ein Quadrat der Seitenlänge $r(C-Li) = 2.3 \text{ \AA}$ bilden. Für die CC- und die CH-Bindungslänge wurden Werte von 1.334 bzw. 1.08 $\text{\AA}$, für die Winkel HCH und HCC ein Wert von 120° angenommen.

Unabhängig von der Variation des $C^\alpha Li$ -Abstandes zwischen 2.0 und 3.0 $\text{\AA}$ ergeben die CNDO/2-Rechnungen eine energetische Bevorzugung der beiden Dimeren gegenüber zwei isolierten Monomeren um ca. 400 kcal/mol. Im Vergleich zum "tetraedrischen" 61 ist das "planare" Dimere 60 um etwa 45 kcal/mol günstiger⁹⁵. Daß dies ein Artefakt ist, zeigt die "ab-initio"-Rechnung⁹⁷ mit einem STO-3G-Basissatz, bei der sich 60 um 43 kcal/mol energiereicher erweist als 61. Allerdings handelt es sich hier nicht um Energie-

minima: Legt man eine Dimeren-Geometrie nach Stucky⁹⁶ zugrunde, so erniedrigen sich die Energien und 60 liegt nur noch 36 kcal/mol über 61. Nach "ab-initio"-Resultaten beim dimeren Methyl-lithium⁹⁸ ist das Energieminimum beim Li-Cl-Li-Winkel von 50° zu erwarten. Bei beiden Rechenverfahren ist 60 gegenüber 61 in der elektronischen Energie stark bevorzugt; die erhöhte Kernabstossung benachteiligt 60 aber stärker^{49a}.

Die einzige strukturell gesicherte dimere Vinylverbindung, das dimere Diisobutyl-(3,3-dimethyl-1-buten-1-yl)-aluminium⁹⁹, entstammt der zweiten Reihe des Periodensystems und entspricht 61. Mit CNDO/2 berechneten wir auch hier einen Vorzug von 55 kcal/mol für 60, mit "ab-initio" hingegen 67 kcal/mol für 61. Trotzdem verwendeten wir nachfolgend zur Berechnung der Ladungsdichten meistens das weit wohlfeilere CNDO/2, das sich für Ladungen bewährt hat⁴⁹.

Das leere p_z -Orbital des Lithiums wirkt im Monomeren 59 als "Elektronenloch" gegenüber den π -Elektronen der Vinylgruppe, wie die (eingeklammerten) π -Ladungsdichten (CNDO/2) zeigen. Diese Tendenz verstärkt sich in den Dimeren 60 und 61. Andererseits ergibt sich im Monomeren 59 die für eine polarisierte Bindung erwartete Gesamtladungsdichteverteilung, C^α ist stark negativ, Lithium positiv geladen. Einen Teil der negativen Überschußladung in der Vinylgruppe übernehmen dabei die β -Wasserstoffatome; Streitwieser¹⁰⁰ hat kürzlich den gleichen Effekt bei der "ab-initio"-Berechnung des Vinylianions gefunden. Der stärkere π -Ladungsfluß im planaren Dimeren 60 (weniger im tetraedrischen) verringert die Polarität der Cl-Li-Bindung. Dies war bereits bekannt⁹⁵ und wurde auch beim dimeren⁹⁵ und tetrameren¹⁰¹ Methyl-lithium bemerkt.

Die Ladungsdichterverschiebungen in unmittelbarer Nähe des Lithiums hängen stark vom Cl-Li-Abstand ab und verdienen daher keine eingehende Besprechung. So ist die angenäherte Elektroneutralität des beiden Lithiumatome in 60 ein Zufallsergebnis; bei Abstandsverkürzung erhält das Lithium sogar negative Ladung.

Interessanter ist der Vergleich der Bindungsordnungen in 60 und 61. Die CNDO/2-Bindungsordnung zwischen Lithium und dem cis-ständigen β -Wasserstoffatom ist mit etwa +0.2 zweifellos unge-

heuer übertrieben; aus den "ab-initio"-Rechnungen ergibt sie sich mit +0.032 beim gleichen Abstand 1.81 Å der beiden Atome aber ebenfalls recht hoch und fällt mit Abstandserhöhung rasch ab. Im tetraedrischen Dimeren mit HLi-Abstand 3.2 Å errechnet man Bindungsordnungen von etwa +0.03 (CNDO/2) bzw. -0.011 ("ab-initio"), im Monomeren ca. 0 bzw. -0.02. Eine schwache bindende Wechselwirkung des Lithiums mit Wasserstoff in geringer Distanz erscheint also theoretisch möglich. Für die Gesamtenergie ist sie aber unbedeutend. Vielmehr erweisen sich nahezu alle besetzten Molekülorbitale (MOs) des planaren Dimers 60 energetisch günstiger (CNDO/2) als im tetraedrischen 61. Das gesamte σ -System in 60 ist an der Stabilisierung beteiligt.

Zur Illustration der Bindungsverhältnisse seien das höchste besetzte (HOMO) 62 (CNDO/2 oder "ab-initio") und das darunter liegende MO 63 hier wiedergegeben, wobei ich mich auf die wichtigsten Atomorbital-Komponenten in der Umgebung des Lithiums beschränke.



Kann die errechnete schwache HLi-Bindungsordnung vernünftig sein? Stucky¹⁰² glaubt deutliche Hinweise auf bindende Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Lithium zu sehen, nachdem diesbezügliche Vermutungen schon früher geäußert wurden¹⁰³. Im hexameren, mit zwei Benzolmolekülen solvatisierten Cyclohexyllithium¹⁰² sind der α -Wasserstoff nur 2.003 Å, die β -Wasserstoffe 2.09 und 2.33 Å vom Lithium entfernt, während der Bindungsabstand im Lithiumhydrid 2.043 Å beträgt¹⁰⁴. Stucky¹⁰² hält es sogar für möglich, daß die Konformation der Cyclohexylgruppe durch die HLi-Wechselwirkung mitbestimmt wird.

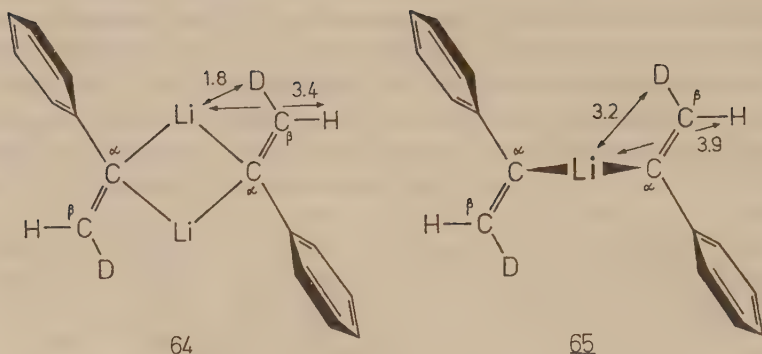


Abb. 3: Formale Dimerenstrukturen für 4a (Abstände in Å)

Akzeptiert man dimere Strukturen als Arbeitshypothese für die von mir untersuchten α -Arylvinyllithium-Verbindungen, so stellt sich beispielsweise 4a in planarer 64 bzw. tetraedrischer Form 65 so dar, wie dies Abb. 3 zeigt. Die eingezeichneten Abstände sind nur als Demonstration unseres Rechenmodells zu verstehen. Nun liegt es nahe, den Gleichgewichts-Isotopieeffekt sterisch zu erklären, da das cis-ständige Deuterium in 64 weniger Platz beansprucht als cis-ständiger Wasserstoff und damit die ungünstige sterische Spannung gemildert wird. Andererseits könnte auch die oben diskutierte bindende Wechselwirkung mit dem Lithium eine Rolle spielen, wenn die Donorwirkung der CD-Bindung⁸⁹ gegenüber dem Lithium größer sein sollte als die der CH-Bindung. Es ist schwierig, den kleinen Isotopieeffekt (75 cal/mol) mit MO-Rechnungen zu korrelieren.

Im übrigen läßt sich der Strukturvorschlag 64 gut mit einer Reihe weiterer Beobachtungen vereinbaren. Wegen der erwähnten HLi-Wechselwirkung könnte man magnetische Kopplung des cis-ständigen Protons mit dem ⁷Lithiumkern ($S=3/2$) erwarten. In Kap. 4.4.3. diskutiere ich Phänomene differentiateller Linienbreite, die mit 64 vereinbar sind. Weiterhin wird sich die α -Arylgruppe in 64 wegen sterischer Abstoßung durch das Lithium-Cluster kaum parallel zur Doppelbindungsebene einstellen. Ich habe versucht, die in 64 gezeigte orthogonale Konformation durch 2-Isopropyl-Substitution in 4e zu beweisen. Die erwartete NMR-Nichtäquiva-

lenz der beiden Methylgruppen ließ sich jedoch auch bei tiefer Temperatur weder in 4e noch in den Derivaten 11e und 17e auffinden, sodaß hierdurch keine Entscheidung ermöglicht wird. Dennoch kann man, wie in Kap. 4.5.2. gezeigt, die annähernd orthogonale Konformation anhand der starken Ladungsdelokalisierung im Phenylring demonstrieren. Nun wird auch verständlich, weshalb orthoständige Substituenten in 4c - 4e keinen Einfluß auf das Isotopomerengleichgewicht haben: Sie sind vom Ort der Wechselwirkung zwischen β -Proton und Lithium viel zu weit entfernt.

Wenn der Gleichgewichts isotopieeffekt charakteristisch für die dimere Struktur ist, dann sollte er beim tetrameren¹⁶ Vinyl-lithium nicht auftreten. Eine Überprüfung scheitert aber daran, daß die Gleichgewichtseinstellung bei Vinyl-lithium oder alkyl-substituierten Vinyl-lithium-Verbindungen sehr viel langsamer als deren Zersetzung ist. (s. Kap. 5.).

4.3. Versuche zur Bestimmung des Aggregationsgrads der Verbindungen 4

Eine Reihe von Untersuchungen zum Aggregationsgrad von Lithiumverbindungen ist bereits unternommen worden¹⁰⁵. Prinzipiell bieten sich zur Bestimmung der durchschnittlichen Molekülmassen ebullioskopische und kryoskopische Messungen sowie die Messung differentieller Dampfdruckunterschiede zwischen Lösung und reinem Solvens an. Während im unpolaren Lösungsmittel, in dem allerdings einige Lithiumverbindungen nicht löslich sind, alle drei Methoden zur Anwendung kommen können, sind im polaren Solvens die beiden ersteren Methoden wegen der Zersetzlichkeit der hochreaktiven Lithiumverbindungen bzw. des sehr tiefen Gefrierpunktes der Lösungsmittel nicht brauchbar.

Das schwierigste Problem ist die Darstellung völlig reiner Lithiumverbindungen. So konnte bis jetzt nur der Aggregationsgrad des Vinyl-lithiums 4n selbst zu $n=4$ in THF bestimmt werden¹⁶. Die von mir dargestellten α -Arylvinyl-lithium-Verbindungen 4 enthalten stets etwas Lithiumbromid; dessen Gehalt wurde durch Bromidtitration als Silberbromid ermittelt. Die Konzentration an 4 bestimmte ich durch NMR-Integration gegen einen geeigneten

Standard (^{13}C -Satelliten des Solvens, Restsignale im deuterierten THF oder geeichte Kapillare mit Chloracetonitril). Die Summe aus 4 und Lithiumbromid entsprach fast immer der Einwaage innerhalb der Fehlergrenzen, sodaß nur noch Spuren anderer Verunreinigungen vorhanden sein konnten.

In genügender Reinheit zur osmometrischen Messung erhielt ich nur p-Methyl- α -lithiostyrol 4b und 2-(Lithio-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan 4i, die bei der Darstellung in Pentan gut auskristallisieren und in THF relativ stabil sind. Beide Verbindungen enthielten 15-18 Gewichtsprozent Lithiumbromid. Die Atmosphäre im Osmometer war mit THF gesättigt, so daß keine allzu schnelle Zersetzung der Lösungen eintrat.

Tabelle 8: Molekulargewichtsbestimmung an 4b, 4i und Lithiumbromid in THF

Substanz	korrigierte Formal- konzentration [mol/l]	scheinbares Molekular- gewicht	Formel- gewicht	Aggregations- grad n
<u>4b</u>	0.023	207	124	1.67
<u>4b</u>	0.048	209		1.68
<u>4i</u>	0.021	260	268	0.97
<u>4i</u>	0.038	243		0.91
LiBr	0.016	173	87	1.98
LiBr	0.039	165		1.90

Durch Bestimmung des effektiven Molekulargewichts von Lithiumbromid in THF konnte der auf dem Salzgehalt beruhende Fehler in den Messungen an 4b und 4i rechnerisch eliminiert werden. Hier läßt sich auch der apparative Fehler abschätzen. Der gefundene Aggregationsgrad $n=2$ stimmt mit Literaturangaben für Lithiumbromid¹⁰⁶ und sogar Lithiumperchlorat¹⁰⁷ überein. Die geringe Streuung der Werte für 4b und 4i ist wohl eher zufällig. Trotz aller Ungenauigkeiten gibt der für 4b erhaltene Aggregationsgrad einen weiteren Hinweis darauf, daß zumindest die sterisch wenig gehinderten α -Arylvinyllithium-Verbindungen 4 in

THF als Dimere vorliegen. 4i sollte dagegen in THF monomer sein. Die ungewöhnlich hohe Reaktivität (vgl. Kap. 5.6) dieser Verbindung sowie die Tatsache, daß sperrige Substituenten die Aggregationsneigung drastisch herabsetzen, lassen dieses Ergebnis nicht abwegig erscheinen. Das besonders reaktive 2-Menthyl-lithium liegt sogar in Kohlenwasserstoffen dimer vor, in denen Alkyl-lithium-Verbindungen sonst vier- oder sechsfach aggregiert sind¹⁰⁸.

Allerdings müssen die obigen Ergebnisse mit Vorbehalten betrachtet werden. Die Konzentrationen lagen nämlich noch unter denen der NMR-Untersuchungen, und außerdem ließen sich 4b und 4i nach der osmometrischen Messung nicht auf Unversehrtheit prüfen, da jeweils nur ein Tropfen der Lösung verwendet wurde. Zersetzungsprodukte können ein falsches Molekulargewicht vortäuschen.

4.4. Die NMR-Spektren der Vinyl-lithium-Verbindungen 4

4.4.1. ⁷Li-NMR-Spektren

Der ⁷Li-Atomkern (natürliche Häufigkeit 92.6 %) besitzt die Spinquantenzahl $S=3/2$ und das gyromagnetische Verhältnis $\gamma = 10396 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}$; er ähnelt somit dem ¹¹B-Atomkern¹⁰⁹.

Seine chemischen Verschiebungen variieren über den nur sehr kleinen Bereich von 1-2 ppm¹¹⁰. Wir haben eine kursorische Messung der Verbindungen 4a - 4d bei 15.1 MHz und einer Feldstärke von ca. 9130 gauss¹¹¹ vorgenommen. Die benutzte Aufnahmetechnik gestattete keine Präzisionsmessung der chemischen Verschiebungen, reichte jedoch für die angestrebte Ermittlung der Linienbreiten aus. Ohne erkennbaren Temperaturgang fanden wir für 4a, 4b und 4c eine ⁷Li-Verschiebung von $+0.5(\pm 0.3) \text{ ppm}$, feldabwärts gegen Lithiumbromid in Wasser gemessen (bei tiefer Temperatur diente Lithiumbromid in THF als Hilfsstandard); in Pentan absorbierten 4c und 4d bei $+1.2(\pm 0.5) \text{ ppm}$. Die gleiche Solvensabhängigkeit zeigten auch Alkyl-lithium-Verbindungen^{110,112}, während sich Benzyl-lithium umgekehrt verhielt^{110,113}. Diese Verschiebungen können jedoch nicht als Strukturkriterien dienen, da die Alkyl-lithium-Verbindungen oft sowohl in Kohlenwasserstoffen als auch in Ethern tetramer sind¹¹⁰.

Nach Zusatz von n-Butyllithium in Hexan zu den Pentanlösungen oder von Lithiumbromid zu den THF-Lösungen werden bei -67°C keine getrennten ^7Li -Signale, sondern nur Linienverbreiterung und Verschiebung in Richtung der Absorption der Zusätze beobachtet. Unterhalb -50°C wäre eine Signalaufspaltung zu erwarten, wie Untersuchungen an Gemischen von Alkyllithium-Verbindungen ^{110,114}, Assoziaten von Methyllithium und Lithiumhalogeniden ^{106a,115} oder von Gemischen von Aryllithium-Verbindungen ^{114,116} ergeben hatten. Vermutlich bilden auch meine Verbindungen gemischte Aggregate, deren Resonanzfrequenzen zwischen denen der Komponenten liegen; die beträchtlichen Linienbreiten vereiteln aber jede Identifizierung.

Gewöhnlich sind die ^7Li -Absorptionen zwischen 0.4 und 4 Hz breit¹¹⁰. Wir fanden bei 4a - 4d in Pentan oder THF bei $+24^{\circ}\text{C}$ Linienbreiten von etwa 4-12 Hz, bei -50°C von etwa 20-50 Hz, wobei keine Unterschiede zu den β -deuterierten Verbindungen erkennbar waren. Unsere Kontrollsubstanz, Methyllithium in Ether, zeigte unter gleichen Bedingungen nur 2-4 Hz Halbwertsbreite. Daraus muß man folgern, daß sich der ^7Li -Kern von 4a - 4d in asymmetrischer Umgebung mit beträchtlichem elektrischem Feldgradienten q befindet. In solcher Umgebung verursacht nämlich das Kernquadrupolmoment eQ des ^7Li effektive Relaxation des magnetischen ^7Li -Dipols und damit eine Linienverbreiterung $\Delta\nu_{1/2}$ in der Größenordnung von 10 Hz. Nach Gleichung (2) läßt sich daraus die ^7Li -Relaxationszeit τ_s zu 0.03 s abschätzen.

$$\tau_s = \frac{1}{\pi \cdot \Delta\nu_{1/2}} \approx 0.03 \text{ s} \quad (2)$$

Dieser Wert gibt nur die Größenordnung wieder, da die Quadrupolrelaxation zwar üblicherweise der dominierende Mechanismus ist, aber auch Feldinhomogenitäten und eventuelle skalare Kopplungen zur Linienbreite beitragen.

Gleichung (3) gibt den Zusammenhang der ^7Li -Relaxation mit den longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten T_1 bzw. T_2 , der ^7Li -Spinquantenzahl $S=3/2$ und der Korrelationszeit τ_c für isotrope molekulare Reorientierung wieder^{117,118}. Bei Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht beträgt τ_c etwa 10^{-11} s;

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{40} \cdot \frac{2S + 3}{s^2(2S-1)} \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \cdot \left(\frac{e^2 Q q}{\hbar}\right)^2 \cdot \tau_c$$

$$(3)$$

$$= \frac{\tau_c}{10} \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \cdot \left(\frac{e^2 Q q}{\hbar}\right)^2$$

die bei $\tau_c < 10^{-9}$ s (15-60 MHz) erwartete Unabhängigkeit der Relaxationszeiten von der Stärke des Magnetfeldes (extreme narrowing) ist in Gleichung (3) schon berücksichtigt. Der Parameter η der axialen Asymmetrie beträgt für Ethyllithium etwa $0.7^{119,120}$. Mit dem Schätzwert für τ_s erhält man dann aus Gleichung (3) die Kernquadrupolkopplungskonstante $e^2 Q q / \hbar$ zu 5.4 MHz, also viel größer als bei Ethyllithium (0.083^{119} bzw. 0.098^{120} bzw. 0.57^{121} MHz), tert.-Butyllithium (0.14 MHz¹²¹) oder Lithiumcarbonat (0.092 MHz¹²²). Wenngleich dieser Wert nur einen groben Anhaltspunkt darstellt, so spricht er doch für einen hohen Feldgradienten q . Umgekehrt errechnet man mit den Literaturwerten der Quadrupolkopplungskonstanten τ_c -Werte um 10^{-9} s, also von schwer erklärbarer Länge.

4.4.2. Das ^1H -NMR-Spektrum der vinyllischen Protonen

Die Zuordnung der beiden vinyllischen Protonen α -substituierter Styrole ist oft nicht eindeutig zu treffen, wenn das Kriterium der vicinalen olefinischen Kopplungskonstanten wegfällt. Während nämlich im Fall einfacher Vinylverbindungen eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und den mittels empirischer Substituentenkonstanten nach Pascual, Simon und Mitarb.¹²³ bestimmten Verschiebungen festgestellt wird, sind die Diskrepanzen für Styrolderivate so groß, daß die Zuordnung nicht mehr ohne weiteres möglich ist. Sterische und elektronische Wechselwirkungen zwischen einem Substituenten X und dem α -Arylrest werden durch die Substituenteninkremente nicht erfaßt; wie die Tabelle 9 zeigt, verringert ein α -Phenylrest die Unterschiede der Olefinverschiebungen. Ist der α -Arylrest und/oder X sehr sperrig, so stellt sich ersterer anscheinend senkrecht zur Ebene der olefinischen Doppelbindung, und das zu ihm cis-ständige Proton zeigt eine besonders starke Hochfeldverschiebung

(vgl. Kap. 2.2.3. und Tabelle 6). Bei dem aus $[\beta\text{-D}_1]\underline{4a}$ bereiteten β -deutერიerten Trimethylsilyl-derivat ergibt sich ein Hinweis auf die Zuordnung aus dem Intensitätsverhältnis von H^t und H^c , das dem in $\underline{4a}$ gleicht; die Entfernung des Deuteriums mit Trifluoressigsäure verläuft äußerst langsam.

Bei den Magnesium- und Lithiumverbindungen fällt auf, daß die Olefinsignale gegenüber den Bezugsverbindungen $\underline{11}$ zu geringerer Feldstärke verschoben sind; ähnliche Parameter (aber $J_{C,t} = 1.8 \text{ Hz}$) besitzt Di- α -styrylquecksilber. Erst im α -Piperidino-styrol $\underline{57}$ erhält die β -Methylengruppe negative Überschußladung ($\delta = 4.22$ und 4.12 ppm in CDCl_3 , $J_{C,t} = 0$). Dies deutet darauf hin, daß das β -Kohlenstoffatom der Organometall-Verbindungen, wie es auch aus CNDO/2-, aber nicht aus "ab-initio"-Rechnungen hervorgeht, an π -Elektronen verarmt ist.

Andererseits sind die geminalen Kopplungskonstanten $J_{C,t}$ ein Indiz für die Elektropositivität des α -Substituenten X, da erhöhte Elektronendichte im antisymmetrischen CH_2 -Orbital J_{AB} positiver macht¹²⁹. Diese höhere σ -Elektronendichte finde ich nur bei den Silicium-, Magnesium- und Lithiumderivaten. Das Vorzeichen der Kopplungskonstante in den Styryl-Verbindungen konnte ich nicht bestimmen, es dürfte aber positiv sein.

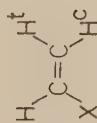
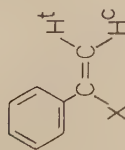
Die besonders wichtige Zuordnung der olefinischen Signale der Styryllithium-Verbindungen $\underline{4a} - \underline{4e}$ wurde bereits in Kap. 4.2.1. vorgenommen. Die chemischen Verschiebungen der deutერიerten Lithiumverbindungen $\underline{56}$ ($\hat{=} [\beta\text{-D}_1]\underline{4}$) unterscheiden sich so wenig von denen der nicht deutერიerten Verbindungen $\underline{4}$, daß eine Bestimmung des Unterschieds nur im Gemisch beider möglich ist. Geminales Deuterium verschiebt hier das Signal seines Nachbarn im (E)- und im (Z)-Isomeren dem üblichen Trend entsprechend um 1.0 (± 0.2) Hz (0.017 ppm) feldaufwärts (Abb. 4). Im Monodeuteromethan⁷⁵ und im β -Deuterostyrol¹³⁰ fand man beispielsweise den gleichen Betrag der Isotopenverschiebung⁷⁵. Die höhere Elektronendichte in CD-Bindungen wird für die Ursache dieses Effektes gehalten.

Tabelle 9:

Kopplungskonstanten $J_{C,t}$ in Hz, chemische Verschiebungen δ und deren Änderungen $\Delta\delta$ in ppm in Styryl- und Vinylderivaten bei Variation des Substituenten X (Tiefeldverschiebung positiv)

X =	H	CH ₃	CO ₂ H	Br	Si(CH ₃) ₃	MgBr/THF	Li/THF
δ_{H^t}	5.63 ^a	5.35 ^b	5.97 ^c	6.03 ^d	5.75 ^{e,f}	5.83 ^e	5.92
δ_{H^c}	5.12	5.02	6.50	5.70	5.55	5.28	5.37
$J_{C,t}$	1.2	+1.5	+1.15	+2.0	+3.3	+5.80	+7.5
$\Delta\delta_{H^t}$	±0	-0.28	0.34	0.40	+0.12	0.20	0.29
$\Delta\delta_{H^c}$	±0	-0.10	1.38	0.58	+0.43	0.16	0.25

δ_{H^t}	5.30 ^g	4.87 ^h		5.94 ⁱ	5.97 ^j	5.98 ^k	6.67 ^k
δ_{H^c}	5.30	4.95		5.79	5.72	5.66	5.92
$J_{C,t}$	+2.5	+2.08		-1.7	+3.8	+7.4	+7.6
$\Delta\delta_{H^t}$	±0	-0.43		0.64	0.67	0.68	1.37
$\Delta\delta_{H^c}$	±0	-0.35		0.49	0.42	0.36	0.62



a) in Ether sowie in TMEDA; vgl. Lit.^{42,67}; b) in THF, vgl. Lit.⁶⁵;
 c) in CDCl₃, Zuordnung vgl. Lit.¹²⁴; d) in Ether, THF oder CCl₄;
 e) H^c und H^t nicht eindeutig zugeordnet; f) in CCl₄; g) in THF, vgl. Lit.¹²⁵;
 h) in THF, vgl. Lit.¹²⁶; i) in CS₂, Lit.¹²⁷; j) in CCl₄, Lit.¹²⁸; k) vgl. Lit.⁸³.

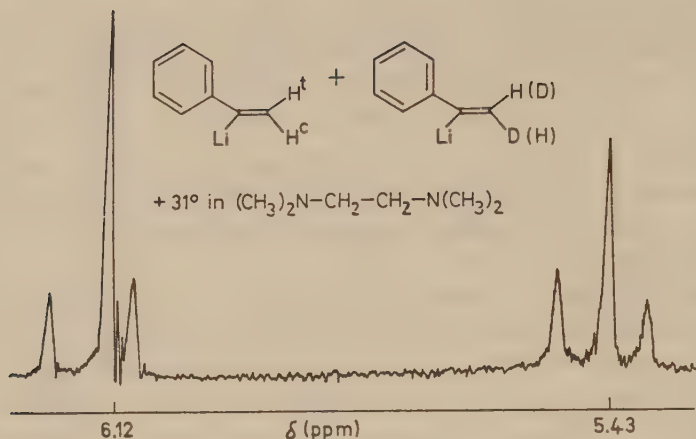
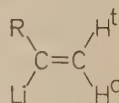


Abb. 4: Isotopenverschiebung der geminalen Protonen in 4a

Tabelle 10: Kopplungskonstanten J (in Hz), chemische Verschiebungen δ und deren Änderungen $\Delta\delta$ (in ppm, gegenüber den analogen Olefinen 11) der Vinylprotonen einiger Lithiumverbindungen 4 bei 27 °C in THF (Tiefelfeldverschiebung positiv)



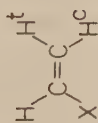
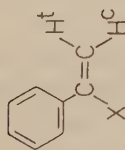
Substanz- bezeichn.	R	δ_{H^t}	δ_{H^c}	$J_{c,t}$	$\Delta\delta_{H^t}$	$\Delta\delta_{H^c}$
<u>4a</u>	<chem>C6H5</chem>	5.92	5.37	7.5	0.29	0.25
<u>4b</u>	<chem>4-C6H4CH3</chem>	5.93	5.32	7.5	0.38	0.25
<u>4c</u>	<chem>2-C6H4CH3</chem>	5.67	5.18	8.3	0.15	0
<u>4d</u>	<chem>2,6-C6H3(CH3)2</chem>	5.50	5.17	8.4	0.37	-0.25
<u>4e</u>	<chem>2-C6H4-i-C3H7</chem>	5.73	5.22	8.0	0.23	0.02
<u>4m</u>		-	6.37	-	-	0.03
<u>4n</u>	H	6.67	5.92	7.6	1.37	0.62
<u>4o</u>	<chem>CH3</chem>	5.95	5.23	6.5	1.00	0.36

Tabelle 9:

Kopplungskonstanten $J_{C,t}$ in Hz, chemische Verschiebungen δ und deren Änderungen $\Delta\delta$ in ppm in Styryl- und Vinylderivaten bei Variation des Substituenten X (Tiefeldverschiebung positiv)

X =	H	CH ₃	CO ₂ H	Br	Si(CH ₃) ₃	MgBr/THF	Li/THF
δ_{H^t}	5.63 ^a	5.35 ^b	5.97 ^c	6.03 ^d	5.75 ^{e,f}	5.83 ^e	5.92
δ_{H^C}	5.12	5.02	6.50	5.70	5.55	5.28	5.37
$J_{C,t}$	1.2	+1.5	+1.15	+2.0	+3.3	+5.80	+7.5
$\Delta\delta_{H^t}$	≈ 0	-0.28	0.34	0.40	+0.12	0.20	0.29
$\Delta\delta_{H^C}$	≈ 0	-0.10	1.38	0.58	+0.43	0.16	0.25

δ_{H^t}	5.30 ^g	4.87 ^h		5.94 ⁱ	5.97 ^j	5.98 ^k	6.67 ^k
δ_{H^C}	5.30	4.95		5.79	5.72	5.66	5.92
$J_{C,t}$	+2.5	+2.08		-1.7	+3.8	+7.4	+7.6
$\Delta\delta_{H^t}$	≈ 0	-0.43		0.64	0.67	0.68	1.37
$\Delta\delta_{H^C}$	≈ 0	-0.35		0.49	0.42	0.36	0.62



a) in Ether sowie in TMEDA; vgl. Lit.^{42,67}; b) in THF, vgl. Lit.⁶⁵;
 c) in CDCl₃, Zuordnung vgl. Lit.¹²⁴; d) in Ether, THF oder CCl₄;
 e) H^C und H^t nicht eindeutig zugeordnet; f) in CCl₄; g) in THF, vgl. Lit.¹²⁵;
 h) in THF, vgl. Lit.¹²⁶; i) in CS₂, Lit.¹²⁷; j) in CCl₄, Lit.¹²⁸; k) vgl. Lit.⁸³.

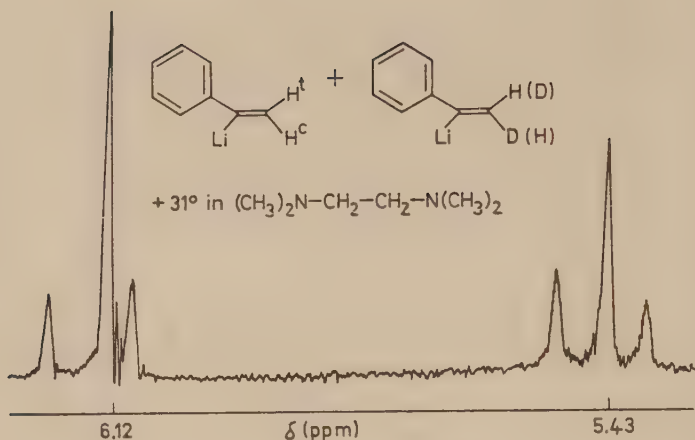
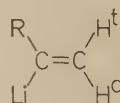


Abb. 4: Isotopenverschiebung der geminalen Protonen in 4a

Tabelle 10: Kopplungskonstanten J (in Hz), chemische Verschiebungen δ und deren Änderungen $\Delta\delta$ (in ppm, gegenüber den analogen Olefinen 11) der Vinylprotonen einiger Lithiumverbindungen 4 bei 27 °C in THF (Tieffeldverschiebung positiv)



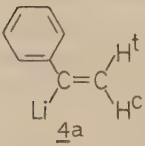
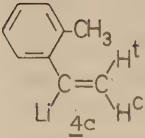
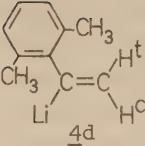
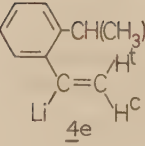
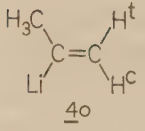
Substanz- bezeichn.	R	δ_{H^t}	δ_{H^c}	$J_{C,t}$	$\Delta\delta_{H^t}$	$\Delta\delta_{H^c}$
<u>4a</u>	C_6H_5	5.92	5.37	7.5	0.29	0.25
<u>4b</u>	$4-C_6H_4CH_3$	5.93	5.32	7.5	0.38	0.25
<u>4c</u>	$2-C_6H_4CH_3$	5.67	5.18	8.3	0.15	0
<u>4d</u>	$2,6-C_6H_3(CH_3)_2$	5.50	5.17	8.4	0.37	-0.25
<u>4e</u>	$2-C_6H_4-i-C_3H_7$	5.73	5.22	8.0	0.23	0.02
<u>4m</u>		-	6.37	-	-	0.03
<u>4n</u>	H	6.67	5.92	7.6	1.37	0.62
<u>4o</u>	CH_3	5.95	5.23	6.5	1.00	0.36

Substituiert man in Alkylverbindungen Wasserstoff durch Lithium, so werden die NMR-Signale von Protonen am carbanionischen Zentrum (C^α) und am benachbarten Kohlenstoff C^β zu hohem Feld verschoben. Im Fall der Vinylolithium-Verbindungen 4a, 4b, 4n und 4o beobachtet man im Gegensatz dazu eine Tieffeldverschiebung der olefinischen Protonen. In den beiden letzten Spalten der Tabelle 10 sind diese Verschiebungen gegenüber den analog substituierten Olefinen 11, den Hydrolyseprodukten von 4, angegeben. Durch Einführung von Substituenten in die 2-Stellung des α -Arylrestes wird die Entschirmung (bezüglich 11) der β -Protonen wieder verringert, und es kommt zu einer geringen Hochfeldverschiebung für das zum Lithium cis-ständige Proton H^C . Steigende sterische Hinderung erzwingt vielleicht eine geringfügige Verlängerung des C^α -Li-Abstandes, also einen verstärkten "ionischen Charakter" der Bindung. Das würde eine Erhöhung der Ladungsdichte auch an C^β und den daran gebundenen Protonen zur Folge haben, wie für das Vinylanion durch "ab-initio"-Berechnung gezeigt wurde¹⁰⁰. Aus Tabelle 10 wird wiederum ersichtlich (vgl. die Diskussion von Tabelle 9), daß eine derartige Erhöhung der Elektronendichte über die σ -Bindungen nicht nur zur Feldaufwärtsverschiebung, sondern auch zur Vergrößerung der geminalen Kopplungskonstanten führt. Welche Ursachen für die fast unverschobene Absorption im Indenylderivat 4m mit koplanarem Phenyl verantwortlich sind, muß offen bleiben.

Verstärkt ionischen Charakter könnte man ebenfalls erwarten, wenn die Solvenspolarität erhöht wird. In Tabelle 11 sind die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ bezüglich der analogen Olefine 11 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel verzeichnet. Tatsächlich nimmt die vom Lithium hervorgerufene Tieffeldverschiebung der Olefinsignale in polarerer Solventien ab und die Kopplungskonstante dementsprechend zu.

Das Signal des von eventuellen "Naheffekten" des Lithiums eher betroffenen Protons H^C wird hierbei in stärkerem Maße verschoben. Eine Veränderung der vom Lithium ausgehenden Nahwirkung wird erstmals beim TMEDA erreicht. Gibt man nämlich zu einer etherischen Lösung von 4a nur ein bis zwei Äquivalente TMEDA, so findet man dieselben Verschiebungen und dieselbe Kopplung wie in reinem TMEDA; das H^C -Signal wird feldaufwärts verschoben,

Tabelle 11: Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten $J_{C,t}$ (in Hz) und der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ von 4 gegenüber den analogen Olefinen 11 bei 27 °C (Tieffeldverschiebungen positiv)

Substanz	$\Delta\delta$	Solvens				
	J	Pentan	Ether	TMEDA	THF	THF/HMPT ^a
 4a	$\Delta\delta_{H^t}$	-	0.49	0.49	0.29	0.07
	$\Delta\delta_{H^c}$	-	0.55	0.30	0.25	-0.04
	$J_{C,t}$	-	6.0	7.0	7.5	8.5
 4c	$\Delta\delta_{H^t}$	0.41	-	-	0.15	-
	$\Delta\delta_{H^c}$	0.54	-	-	0	-
	$J_{C,t}$	4.6	-	-	8.3	-
 4d	$\Delta\delta_{H^t}$	0.75	-	-	0.37	-
	$\Delta\delta_{H^c}$	0.40	-	-	-0.25	-
	$J_{C,t}$	4.4 - 4.7 ^b	-	-	8.4	-
 4e	$\Delta\delta_{H^t}$	0.50	0.57	-	0.23	-
	$\Delta\delta_{H^c}$	0.55	0.37	-	0.02	-
	$J_{C,t}$	4.8	6.0	-	8.0	-
 4o	$\Delta\delta_{H^t}$	-	1.12	-	1.00	-
	$\Delta\delta_{H^c}$	-	0.75	-	0.36	-
	$J_{C,t}$	-	5.3	-	6.5	-

a) bei -40 °C; b) die beiden mittleren Linien des AB-Spektrums sind nicht mehr getrennt.

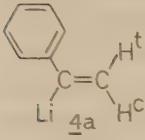
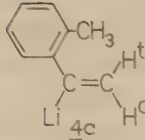
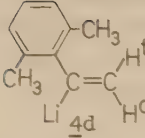
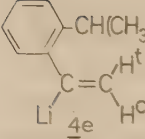
das H^t -Signal überhaupt nicht. In einer THF-Lösung von 4a bringt der Zusatz von drei Äquivalenten TMEDA dagegen keine Änderung. Hier liegt also ein spezifischer Solvatationseffekt vor. TMEDA bildet als chelatisierendes Agens sehr feste periphäre Solvate aus ¹³¹, verändert folglich die elektronischen Eigenschaften des Lithium, bewirkt aber wohl keine stärkere Aufweitung der C^∞ -Li-Bindung. Mit dem besseren Donorsolvens THF vermögen drei Äquivalente TMEDA nicht mehr wirksam zu konkurrieren. Die Wechselwirkung des THF mit der Lithiumverbindung 4a ist so stark, daß sich die Kopplungskonstante und die Verschiebungen im 1:1-Gemisch von THF und Hexan praktisch nicht ändern. Daß die Solvensabhängigkeit von Verschiebungen und Kopplungskonstanten nicht an die Gegenwart des α -Arylrestes gebunden ist, zeigt 4o in Tabelle 11.

Solvatation bedeutet Entropieverlust. Daher wirkt sich Temperaturerniedrigung auf Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Vinylprotonen wie eine Steigerung der Polarität des Lösungsmittels aus. Die Tabelle 12 zeigt dies am Beispiel von THF-Lösungen für 4a, 4c, 4d und 4e. In TMEDA wird eine geringere, in Pentan überhaupt keine Temperaturabhängigkeit beobachtet. Mit HMPT versetzte Lösungen von 4a zeigen bei $-74^\circ C$ sogar schwach negative Verschiebungen ($\Delta\delta$) für beide Vinylprotonen und $J = 9.0$ Hz.

Diese Veränderungen mit der Temperatur verlaufen vollkommen stetig, sodaß zumindest im gemessenen Bereich das plötzliche Auftreten einer neuen, völlig andersartig solvatisierten oder aggregierten Spezies unwahrscheinlich ist. Verschiebungen von Gleichgewichten derartiger Spezies können dagegen die beobachteten Effekte ebensogut erklären wie graduelle Änderungen einer einzigen Struktur.

Die Konzentrationsabhängigkeit der olefinischen Verschiebungen wurde nur oberflächlich untersucht. Dabei ließ sich erkennen, daß eine Erniedrigung der Konzentration in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Pentan und TMEDA, eine schwache Hochfeldverschiebung hervorruft, wobei wiederum das Proton H^C stärker betroffen wird.

Tabelle 12: Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten J (in Hz) und der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ (in ppm) der Olefinsignale von 4 gegenüber analogen Styrolderivaten 11 in THF (Tiefeldverschiebungen positiv)

Substanz	$J_{C,t}$ $\Delta\delta$	+ 70	+ 37	+ 27	- 40
 Li <u>4a</u>	$\Delta\delta_{H^t}$ $\Delta\delta_{H^c}$ $J_{C,t}$	0.37 0.33 7.1	- - -	0.29 0.25 7.5	0.20 0.13 8.0
 Li <u>4c</u>	$\Delta\delta_{H^t}$ $\Delta\delta_{H^c}$ $J_{C,t}$	- - -	0.20 0 7.9	0.15 0 8.3	0.03 -0.18 8.7
 Li <u>4d</u>	$\Delta\delta_{H^t}$ $\Delta\delta_{H^c}$ $J_{C,t}$	- - -	0.39 -0.22 8.3	0.37 -0.25 8.4	0.34 -0.34 9.0
 Li <u>4e</u>	$\Delta\delta_{H^t}$ $\Delta\delta_{H^c}$ $J_{C,t}$	- - -	0.25 0.03 7.8	0.23 0.02 8.0	0.15 -0.15 8.5

4.4.3. Ein differentialer Linienbreiteneffekt im ^1H -NMR-Spektrum der Vinylprotonen von 4

Die olefinischen ^1H -NMR-Signale der α -Aryllithium-Verbindungen 4a - 4e zeigen einen merkwürdigen Effekt differentialer Linienverbreiterung, der schon in Abb. 1 (S. 37) erkennbar war. Die Abb. 5 demonstriert dies am AB-Spektrum eines weiteren Beispiels 4e in THF. Bei +4 °C nimmt die Verbreiterung des Hochfelddupletts ($J=8.2$ Hz) noch weiter zu. Um die Linienbreite möglichst

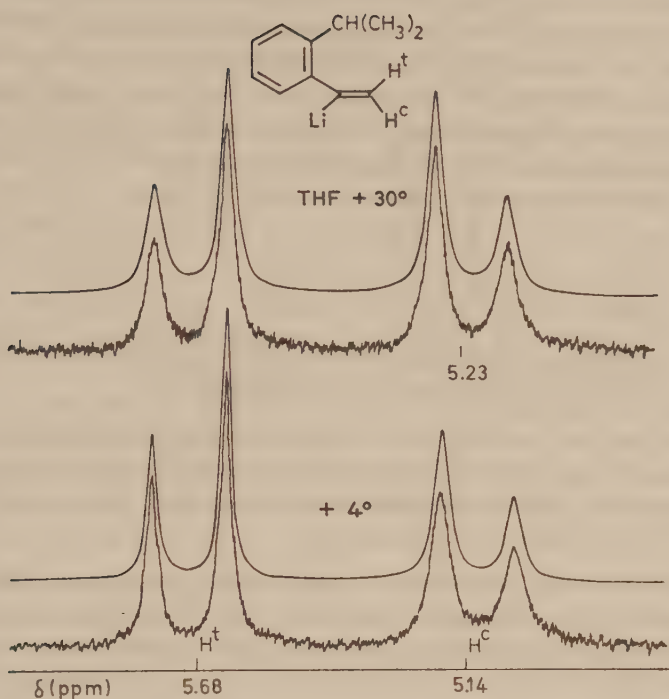


Abb. 5: AB-Spektrum der Vinylprotonen von 4e

genau angeben zu können, haben wir die AB-Spektren häufig durch Berechnung eines deckungsgleichen theoretischen Spektrums, wie in Abb. 5 dargestellt, simuliert. Ähnlich aussehende AB-Spektren sind von einigen Heterocyclen bekannt, beispielsweise von Thiazolderivaten, bei denen eines der beiden Protonen ein ^{14}N zum Nachbarn hat^{132,133}. Dort wird die differentiale Linienverbreiterung teilweise durch die unvollständig ausgewaschene Skalar Kopplung mit dem ^{14}N -Kern verursacht, dem durch sein eigenes Quadrupolmoment eine verkürzte Lebensdauer aufgeprägt ist ($T_{1\text{N}}$ ca. 1 ms^{132,133}). Daneben spielt die Dipol-Dipol-Kopplung eine Rolle¹³³. Die theoretische Behandlung¹³⁴⁻¹³⁹ dieser Relaxation hat ergeben, daß Koaleszenz der durch ^{14}N hervorgerufenen Kopplungsaufspaltung eintritt, wenn die Relaxationszeit $T_{1\text{N}}$ etwa $(2\pi J_{\text{HN}})^{-1}$ ist¹³⁵.

Als Ursache der besonders effektiven Relaxation des zum Lithium cis-ständigen Protons H^C in 4a - 4e sind prinzipiell drei Mechanismen in Betracht zu ziehen. Unwahrscheinlich ist die bei Protonen unbedeutende¹⁴⁰ Anisotropie $\sigma_{||} - \sigma_{\perp}$ der chemischen Verschiebungen (chemical shift anisotropy CSA), deren Einfluß auf die Linienbreite $1/\pi T_2$ nach Gleichung (4)^{117,118} mit dem Quadrat der Feldstärke H_0 wächst.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{7} \frac{1}{T_2} = \frac{2}{15} \gamma_H^2 \tau_c (\sigma_{||} - \sigma_{\perp})^2 H_0^2 \quad (4)$$

(γ_H = gyromagnetisches Verhältnis für Protonen; τ_c = Korrelationszeit für isotrope molekulare Reorientierung).

Wäre CSA für die differentiale Verbreiterung verantwortlich, so müßte das Signal von H^C im 220 MHz-Spektrum¹⁴¹ rund 13mal breiter werden (gegenüber dem 60 MHz-Spektrum) und somit fast verschwinden; das ist nicht der Fall.

Als attraktive Möglichkeit ist die Protonenrelaxation durch das magnetische Dipolmoment des Lithiums zu erwägen. Die longitudinale (T_1) und die transversale Relaxationszeit (T_2) hängen nach Gleichung (5) bzw. (6)^{117,118} außer von der Korrelationszeit τ_c und der Resonanzfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ noch von den gyromagnetischen Verhältnissen γ und dem Abstand r zwischen Proton und Lithium ab ($S=3/2$ für ${}^7\text{Li}$).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\kappa^2\tau_c}{5r^6} \gamma_H^2 \gamma_{Li}^2 \cdot S(S+1) \cdot [(1 + \omega^2\tau_c^2)^{-1} + 4(1 + 4\omega^2\tau_c^2)^{-1}] \quad (5)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\kappa^2\tau_c}{5r^6} \gamma_H^2 \gamma_{Li}^2 \cdot S(S+1) \cdot [3 + 5(1 + \omega^2\tau_c^2)^{-1} + 2(1 + 4\omega^2\tau_c^2)^{-1}] \quad (6)$$

Dipolare Relaxation durch Protonen spielt in der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie eine große Rolle. Falls sie für meine Verbindungen bedeutsam sein sollte, dann nur als intramolekularer Effekt; die Linienbreiten sind nämlich in normalem und in deuteriertem THF genau gleich, obwohl die relative Wirksamkeit des Deuteriums ($S=1$, $\gamma_D^2/\gamma_H^2 = 0.0236$) nur 1/16 der des Protons beträgt¹⁰⁹. Wegen seines größeren gyromagnetischen Verhältnisses ($\gamma_{Li}^2/\gamma_H^2 = 0.151$)¹⁰⁹ erreicht das ${}^7\text{Li}$ dagegen 75.5 % der Wirksamkeit des Protons.

Bei niedermolekularen Verbindungen überschreiten die τ_c -Werte der molekularen Reorientierung selten $5 \cdot 10^{-11}$ s. Für $\omega/2\pi = 60$ MHz folgt dann $T_1 \approx T_2$ nach Gleichung (5) und (6). Selbst wenn man als den in der inversen 6. Potenz eingehenden Kernabstand r die kurze Distanz $1.8 \text{ \AA}$ zwischen dem ^7Li und dem cis-Proton H^c aus dem Strukturmodell 64 (S. 44) zugrunde legt, ergibt sich als Maximalbetrag der dipolaren Relaxationsgeschwindigkeitskonstante $1/T_1 = 1/T_2 \approx 1 \text{ s}^{-1}$ für die nichtviskosen Lösungen von 4.

Einige Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten $1/T_1$ konnten wir aus Doppelresonanzexperimenten (s. Kap. 5.) abschätzen. Sie betragen für das trans-ständige Proton H^t von 4e weniger als 0.7 s^{-1} , für das cis-ständige H^c unter Bedingungen maximaler Verbreiterung mindestens 1.4 s^{-1} ; bei 4d sind sie für beide Vinylprotonen innerhalb der Meßfehlergrenzen gleich. Leider gestattete das verwendete Gerät es nicht, $1/T_1 > 1 \text{ s}^{-1}$ genügend genau zu messen.

Die transversalen Relaxationskonstanten $1/T_2$ lassen sich aus den Linienbreiten nach Subtraktion des Anteils der Feldinhomogenität (ca. 0.4 bis 2 Hz) abschätzen. Sie sind beim trans-Proton H^t mit 0.6 bis 2 s^{-1} praktisch gleich $1/T_1$, steigen aber für H^c in THF bis auf ca. 4 s^{-1} (4d) oder gar ca. 15 s^{-1} (4e). Ähnliche Werte errechnet man aus Torrey-Nutationen¹⁴², bei denen man den Mittelwert von $1/T_1$ und $1/T_2$ bestimmt^{143,144}.

Schon diese orientierenden Messungen zeigen, daß nur die schwächeren differentialen Linienverbreiterungen oberhalb 0°C (Abb. 5) durch dipolare Relaxation allein erklärbar sind. Durch Puls-experimente muß später gesichert werden, daß wirklich $T_1 = T_2$ ist.

Die skalare Relaxation wird durch verkürzte Lebensdauer der ^7Li -Spinzustände oder durch zeitliche Veränderung der Kopplungskonstanten J_{HLi} verursacht. Für beide Fälle gelten die Gleichungen (7) und (8)^{117,118} mit den Kreisfrequenzen ω_{H} und ω_{S} für Wasserstoff bzw. Lithium.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8 \pi^2 J_{\text{HLi}}^2}{3} \cdot S(S+1) \cdot \frac{\tau_s}{1 + (\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{S}})^2 \tau_s^2} \quad (7)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{4\pi^2 J_{\text{HLi}}^2}{3} \cdot S(S+1) \cdot \tau_s + \frac{1}{2T_1} \quad (8)$$

Als charakteristische Zeitkonstante τ_s kann die Lebensdauer von etwa 0.03 s des ${}^7\text{Li}$ -Kerns eingesetzt werden (Kap. 4.4.1.). Der Anteil $\Delta\nu$ der Linienbreite, der sich durch Subtraktion des Beitrages $1/2\pi T_1$ und der Feldinhomogenität (0.4 Hz) ergibt, ist nach Gleichung (8) durch die Kopplungskonstante J_{HLi} bestimmt. Wenn T_1 bekannt ist, erhält man nach Einsetzen der Zahlenwerte in Gleichung (8) J_{HLi} aus Gleichung (9):

$$J_{\text{HLi}}^2 = \frac{\Delta\nu}{5\pi\tau_s} \approx \frac{\Delta\nu}{0.47} \quad (9)$$

Abb. 6 zeigt in Fortsetzung von Abb. 5, wie sich das Hochfeld-dublett (H^{C}) von $\underline{4e}$ beim Abkühlen weiter verbreitert. Bei -50°C geht die Verbreiterung wieder zurück. Dieses Verhalten ist typisch für die Relaxation skalarer Kopplungen durch das Kernquadrupolmoment, die bei abnehmender Temperatur effektiver wird^{132,145,146}. Mit dem ${}^7\text{Li}$ besonders nah verwandte Fälle haben Bacon, Gillespie und Quail¹⁴⁵ am Bortrifluorid und Perchlorylfluorid FCIO_3 studiert ($S=3/2$ für ${}^{11}\text{B}$, ${}^{35}\text{Cl}$ und ${}^{37}\text{Cl}$). Das Singulett des Fluors bei -131°C verbreitert sich beim Erwärmen und spaltet schließlich bei -21°C zum Quartett auf. Wir beobachten bei $\underline{4e}$ nur eine Verbreiterung, die laut Abb. 7 (unten) ein Maximum durchläuft.

Eine genaue theoretische Auswertung der Linienform¹⁴⁵ ist bei $\underline{4e}$ schwierig, da man nicht ermitteln kann, welcher Anteil der Linienbreite auf dipolare Relaxation durch das Lithium oder durch Nachbarprotonen zurückgeht. Weiterhin ist unbekannt, ob nur ein Lithiumkern oder mehrere mit dem Proton H^{C} koppeln (bei identischer Verschiebung zweier ${}^7\text{Li}$ -Kerne ist auch virtuelle Kopplung denkbar); im "tetraedrischen" Dimeren $\underline{65}$ wären beispielsweise beide Lithiumatome magnetisch äquivalent. Wir ziehen es daher vor, mit Hilfe von Gleichung (9) aus der maximalen Linienbreite von ca. 5 Hz lediglich einen oberen Grenzwert für J_{HLi} abzuschätzen. Bei $\underline{4e}$ ergibt sich ebenso wie bei den Verbindungen $\underline{4c}$ und $\underline{4d}$, die die beschriebenen Phänomene in

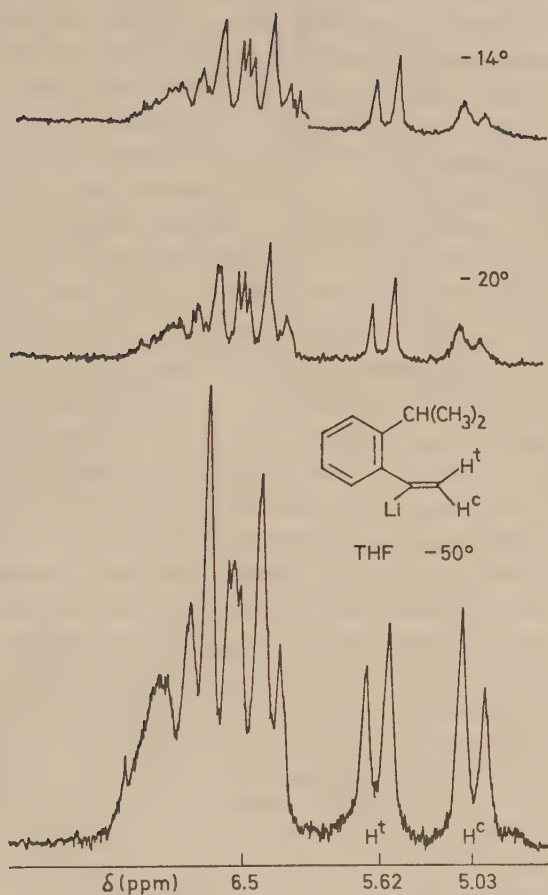


Abb. 6: Temperaturgang der Linienbreiten der olefinischen Protonen von 4e in THF

etwas abgeschwächter Form zeigen,

$$|J_{\text{HLi}}| \leq 3 (\pm 1) \text{ Hz}$$

für das cis-ständige Proton H^c . Der Betrag der Kopplung zum trans-ständigen Proton H^t müßte kleiner als 1.2 Hz sein. Bei der Entkopplung des ^7Li -Kerns in 4e konnte bisher keine Änderung

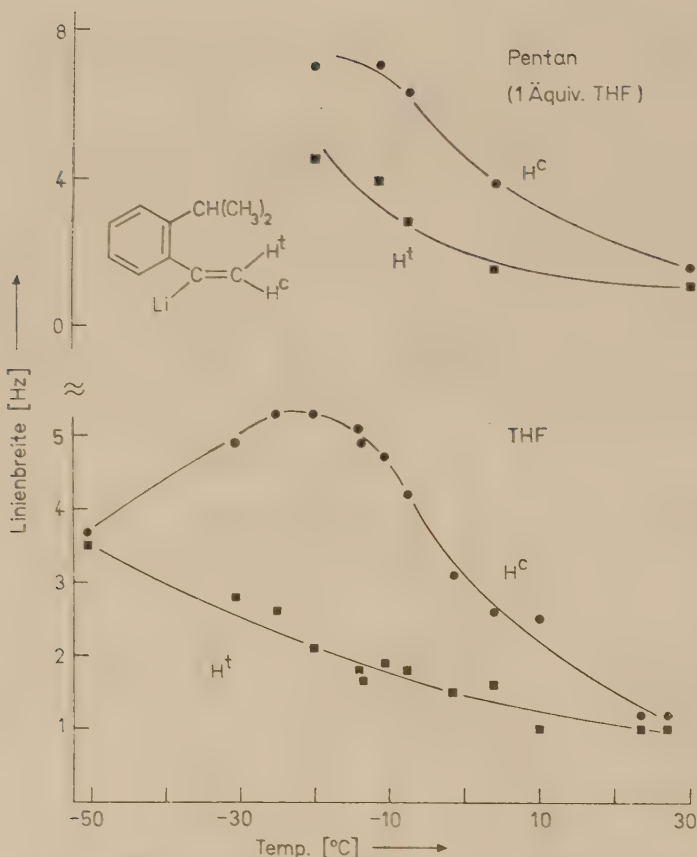


Abb. 7: Linienbreiten von H^C und H^t bei 4e in Pentan und THF

der Linienform festgestellt werden¹⁴⁷. Dieses Ergebnis muß mit verbesserter Technik überprüft werden, wäre aber nicht ungewöhnlich. Die HLi-Kopplung bleibt nämlich stets unaufgelöst, was schon früher aus der ^7Li -Relaxation¹⁴⁸ und aus den ^1H -NMR-Linienbreiten von Alkyl lithium-Verbindungen geschlossen wurde^{114,121,149}. Anhand von ^7Li -Entkopplungsexperimenten¹⁴⁹ oder durch Markierung mit Deuterium¹²¹ oder ^6Li ¹²¹ in Methyl lithium oder Ethyllithium ergab sich für die ^1H - ^7Li -Kopplung ein Wert von etwa 0.4 Hz unabhängig vom Lösungsmittel. Gegen die Interpretation der differentialen Linienbreite als Folge

skalärer Relaxation könnte man einwenden, daß sich hier die cis-Kopplung mit dem ${}^7\text{Li}$ als wesentlich größer als die trans-Kopplung erwiese. In praktisch allen Ethylenderivaten sind aber die cis-H,H- und auch die cis-H,Heteroatom-Kopplungskonstanten kleiner als die entsprechenden trans-Kopplungskonstanten⁹¹. Eine mit dem Vinylolithium am ehesten verwandte Vergleichsverbindung ist das monomere Dibutoxy-vinylbor, dessen olefinisches Hochfeldsignal ebenfalls dem cis-Proton zukommt und infolge kleinerer Kopplung mit ${}^{11}\text{B}$ ($S=3/2$) weniger stark verbreitert ist als das Tieffeldsignal des trans-Protons¹⁵⁰.

Im Gegensatz zur HLi-Kopplung hat man die ${}^{13}\text{C}{}^7\text{Li}$ -Kopplung gelegentlich messen können. Sie beträgt bei Methyllithium in THF, Ether oder Triethylamin +15 Hz (-50°C)^{149,151} und wird von CNDO/2-Rechnungen nicht richtig wiedergegeben¹⁴⁹. n-Butyllithium zeigt in Ether bei -70°C $J_{\text{CLi}}=14$ Hz (in Hexan: null), tert-Butyllithium dagegen in Cyclohexan bei allen Temperaturen $J_{\text{CLi}}=11$ Hz¹⁵². In meinen Verbindungen 4b, 4e und 4i findet man eine Linienbreite des α -Kohlenstoffatoms in THF von etwa 5-8 Hz (22.63 MHz); beim Abkühlen bis -50°C steigt sie in 4e (Pentan) oder 4i (THF) auf ca. 15 Hz. Wenn die Korrelationszeit τ_s in Gleichung (7) und (8) für ${}^1\text{H}$ und ${}^{13}\text{C}$ die gleiche ist, dann sollten die Linienbreiten das quadratische Verhältnis der Kopplungskonstanten annähernd widerspiegeln. Die ${}^{13}\text{C}{}^7\text{Li}$ -Kopplungskonstante müßte also ebenfalls ca. 3 Hz betragen, ist aber bei keiner Vinylolithium-Verbindung bisher entdeckt worden¹⁵³.

Das Signal von H^{C} verbreitert sich in einer Lösung von 4e und einem Äquivalent THF in Pentan zwar bis über 7 Hz, wird aber laut Abb. 7 (oben) schon bei Raumtemperatur wieder relativ scharf. Erst in etherfreier Pentanlösung (Abb. 8) bleibt die Verbreiterung auch bei 27°C erhalten und verwischt hier sogar die H-H-Kopplungsaufspaltung im Hochfeldsignal völlig. Das Signal des ortho-Wasserstoffs von 4e erscheint jetzt ebenfalls stark verbreitert. Nach Zugabe von einem Äquivalent Ether oder in THF-Lösung (Abb. 6) verschwindet diese Verbreiterung. Die Zuordnung wird durch Vergleich mit 4a gestützt, welches sich mit Hilfe etwa eines Äquivalents Ether in Pentan lösen läßt¹⁵⁴. Hier verbreitern sich erst beim Abkühlen die Signale von H^{C} und den beiden ortho-Protonen (Intensität 2).

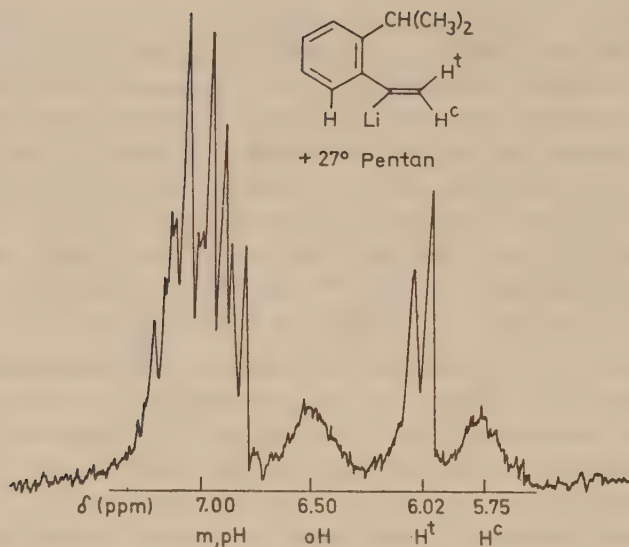


Abb. 8: Linienverbreiterung von H^c und ortho-H bei 4e in Pentan bei $+27^\circ \text{C}$

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die differentiale Linienverbreiterung noch nicht quantitativ gedeutet werden kann. Wahrscheinlich ist sie ein wichtiges Kriterium für die Struktur der Verbindungen 4. Skalare Relaxation ist vielleicht mit dem planaren Dimeren 64 vereinbar (Kopplung zu H^c und ortho-Proton in Abb. 8 ?), wäre aber bei Lithiumverbindungen sehr überraschend. Beschleunigung des ^7Li -Austausches müßte die Verbreiterung reduzieren. Tatsächlich läßt sich beim Verdünnen der 4e-Lösung aus Abb. 8 mit n-Butyllithium (Austausch vgl. Kap. 4.4.1.), nicht aber mit reinem Pentan das vollständige Verschwinden der differentialen Linienverbreiterungen erreichen¹⁵⁴. In THF nimmt die Linienbreite bei Temperaturerhöhung zunächst erwartungsgemäß zu (Abb. 6); infolge des ^7Li -Austauschs bleibt dann aber bei Raumtemperatur (Abb. 5) und darüber vermutlich nur noch der schwächere dipolare Relaxationsanteil übrig.

Im tetraedrischen Dimeren 65 wäre eine solche Linienverbreiterung nicht zu erwarten. Ein Vinylaluminium-Derivat, für das jüngst die Struktur 65 gesichert wurde, liefert einen Hinweis darauf⁹⁸. Obwohl ^{27}Al ($S=5/2$, natürliche Häufigkeit 100 %)

praktisch das gleiche magnetische Moment wie ${}^7\text{Li}$, aber ein viel größeres Quadrupolmoment besitzt¹⁰⁹, ist in den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Verbindung keine Verbreiterung zu erkennen⁹⁸.

Sollte die hohe cis-Kopplung tatsächlich charakteristisch für das planare Dimere 64 sein, so wird klar, weshalb in den publizierten NMR-Spektren^{8,9,84} von Vinylolithium-Derivaten ohne α -Arylrest keine Anzeichen einer derartigen Verbreiterung zu erkennen sind. Diese Verbindungen dürften in Lösung wie Vinylolithium¹⁶⁻¹⁸ wohl tetramer vorliegen. Ich habe deswegen (Z)-1-Lithiopropen (Z)-4p und 2-Lithiopropen 4o (mit α -Methylsubstituent) hergestellt und die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren in Ether oder THF bis herab zu -50°C aufgenommen. In keinem Fall war eine Verbreiterung festzustellen.

4.4.4. Wechselwirkung der Lithiumverbindungen mit dem Solvens und Zusätzen

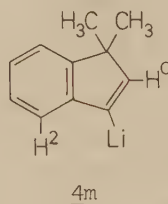
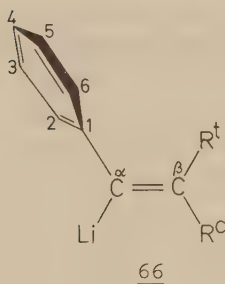
Fluorenyllithium in THF verschiebt die ${}^1\text{H}$ -NMR-Absorption des Lösungsmittels ($\delta = 3.60$ und 1.75 ppm) nach höheren Feldstärken^{155,156}. Die von mir untersuchten Verbindungen 4 verändern die Resonanzfrequenzen des THF praktisch nicht: Man beobachtet Tieffeldverschiebungen von höchstens 1 bis 2 Hz, die auf Zusatz des besseren Donors HMPT wieder verschwinden. Auch die Absorptionen des HMPT ($\delta = 2.58$ und 2.43 ppm) werden in THF durch 4a nicht verschoben. Schwache Hochfeldverschiebung (3-5 Hz) wird für das CH_2 -Signal des TMEDA ($\delta = 2.29$ und 2.13 ppm) in Ether, nicht aber in THF gefunden. Das NMR-Spektrum von Ether als Lösungsmittel ($\delta = 3.38$ und 1.11 ppm) bleibt von 4a unbeeinflusst. Dennoch ist die Wechselwirkung von 4 mit dem Lösungsmittel erheblich, wie die Solvensabhängigkeit der NMR-Spektren von 4 zeigt (Kap. 4.4.2. und 4.4.5.). Eine stöchiometrische Solvata-tion ähnlich der bei Fluorenyllithium (3 THF)¹⁵⁵ oder bei Benzyl-lithium-Derivaten (2 THF)^{157,158} konnte ich nicht feststellen. Lediglich 4m bildet, wie schon erwähnt, ein kristallines Monoetherat.

Der Zusatz von n-Butyllithium in Hexan zur THF-Lösung von 4a beeinflusst das NMR-Spektrum nicht. Styrol wird von der gleichen 4a-Lösung augenblicklich polymerisiert.

4.4.5. ^1H -NMR-Spektren des α -Arylrestes von 4

Die α -Arylvinyllithium-Verbindungen 4 sind Quasi-Benzylanionen. Schon M.J.S. Dewar¹⁶⁰ hat auf die Möglichkeit konjugativer Wechselwirkung des Arylrestes mit dem anionischen Zentrum C^α in 66 hingewiesen. Da diese Wechselwirkung mit Ladungsverschiebung in den Arylrest verbunden sein muß und dadurch die chemischen Verschiebungen stark beeinflußt werden, habe ich die aromatische Region der ^1H -NMR-Spektren mit Hilfe des Programms LAMBS⁴⁴ berechnet. Wie die folgenden Abbildungen zeigen, stellen die gelungenen Simulationen zugleich Beweise für die Einheitlichkeit der Lithiumverbindungen dar (zumindest im zeitlichen Auflösungsbereich der NMR-Spektroskopie).

Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen gelingt am einfachsten bei 4a, 4b, 4d, 4g und 4i mit symmetrischen Arylresten (vgl. Kap. 2.1.3.) Am weitesten zu hohen Feldstärken verschoben erscheint ein Multiplett mit der Intensität eins, das dem 4-ständigen Proton in 66 zukommen muß und deswegen in 4b fehlt.



Die Abb. 9 - 14 zeigen die zunehmende Hochfeldverschiebung der H^4 -Resonanz in 4a (66 mit $\text{R}=\text{H}$) bei Variation des Solvens von Ether bis THF mit HMPT. Eine Simulation gelingt nur dann, wenn die C_6H_5 -Reste als $[\text{AB}]_2\text{C}$ -Spektren berechnet werden. Dies entspricht der Symmetrie von 66, falls entweder rasche Rotation um die $\text{C}^1\text{C}^\alpha$ -Bindung erfolgt oder die Ebenen von Aryl- und Vinylgruppe senkrecht zueinander stehen. Ich habe bis herab zu -60°C niemals Nichtäquivalenz von der Art beobachten können, wie sie bei vielen Alkalimetall-Verbindungen vom Benzyltyp ge-

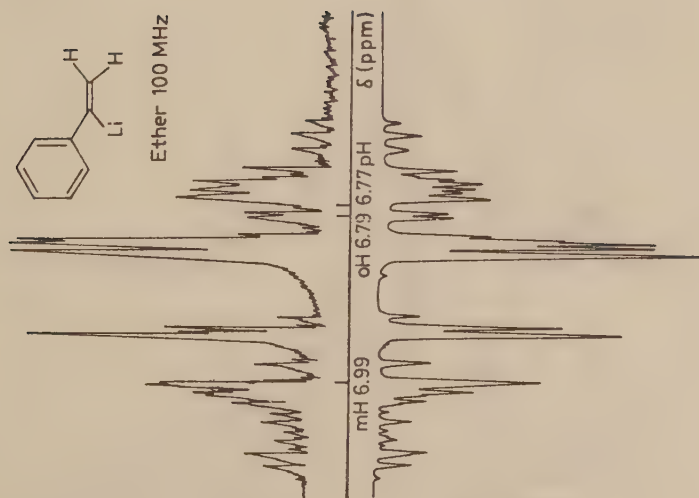


Abb. 9: ¹H-NMR-Simulation des Aromaten-
spektrums von 4a in Ether bei
100 MHz

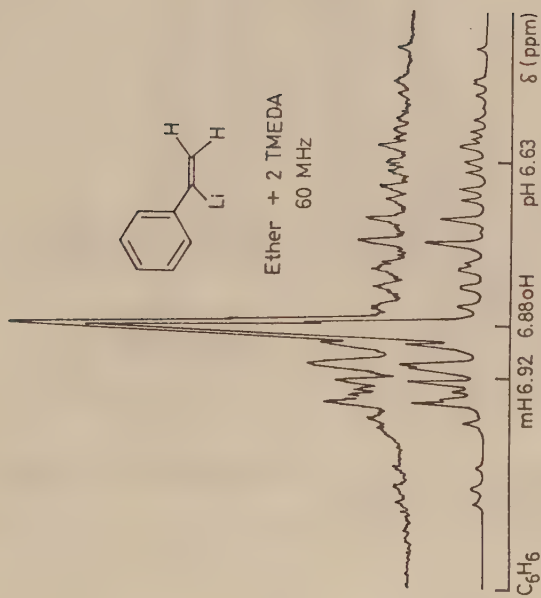


Abb. 10: ¹H-NMR-Simulation des Aromaten-
spektrums von 4a in Ether/TMEDA bei
60 MHz

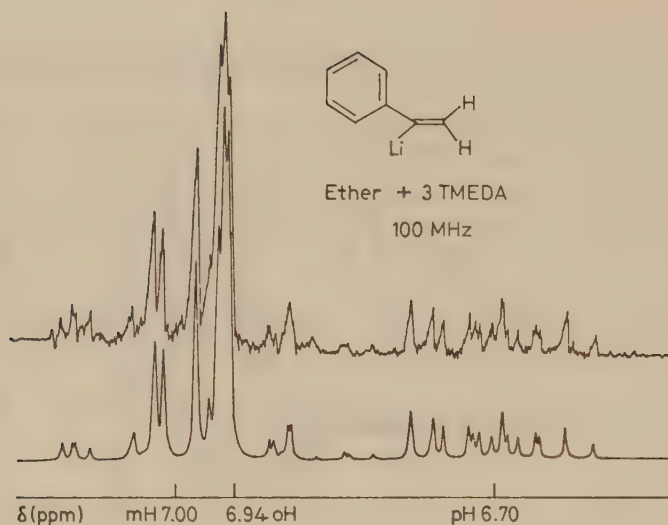


Abb. 11: ^1H -NMR-Simulation des Aromatenspektrums von 4a in Ether/TMEDA bei 100 MHz

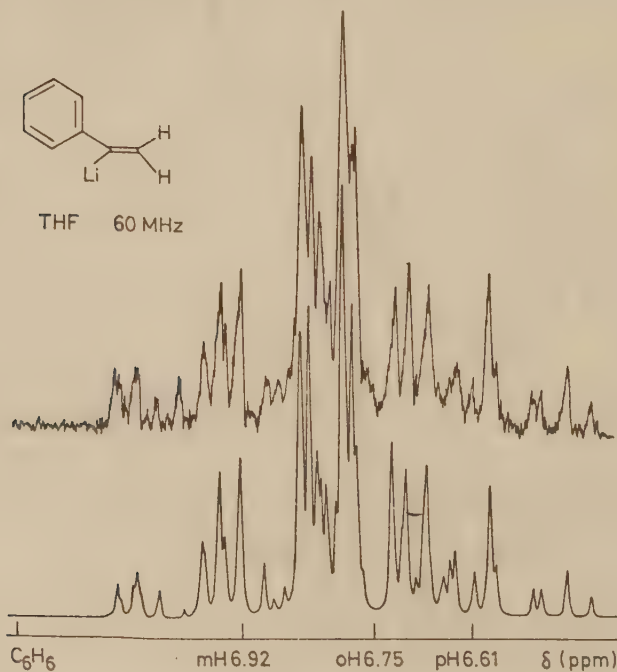


Abb. 12: ^1H -NMR-Simulation des Aromatenspektrums von 4a in THF bei 60 MHz

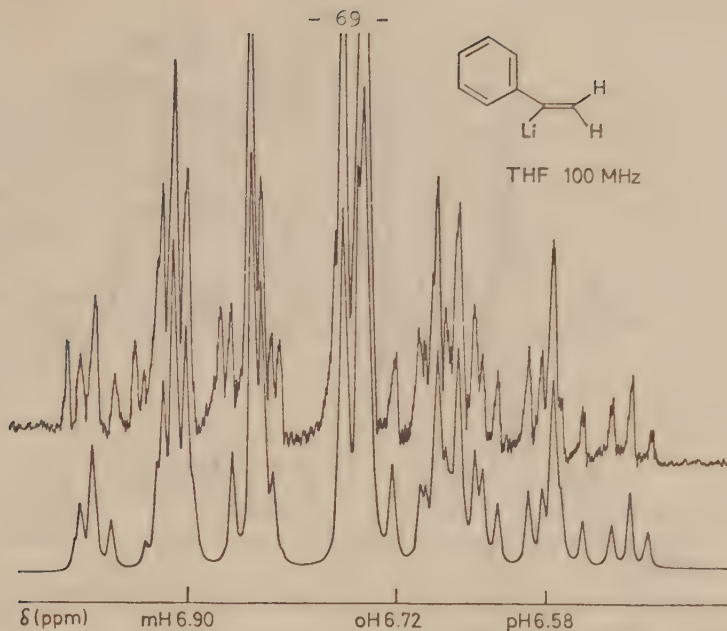


Abb. 13: ^1H -NMR-Simulation des Aromatenspektrums von 4a in THF bei 100 MHz

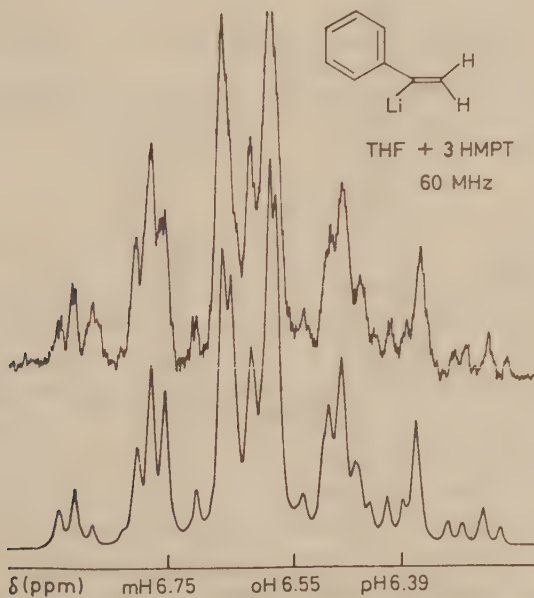


Abb. 14: ^1H -NMR-Simulation des Aromatenspektrums von 4a in THF mit 3 Äquiv. HMPT bei 60 MHz und -17°C

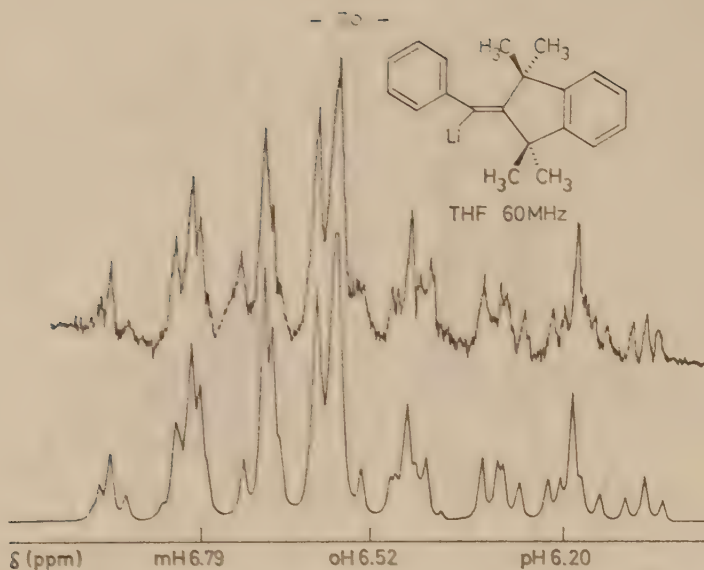


Abb. 15: ^1H -NMR-Simulation des Aromatenspektrums von 4i in THF bei 60 MHz

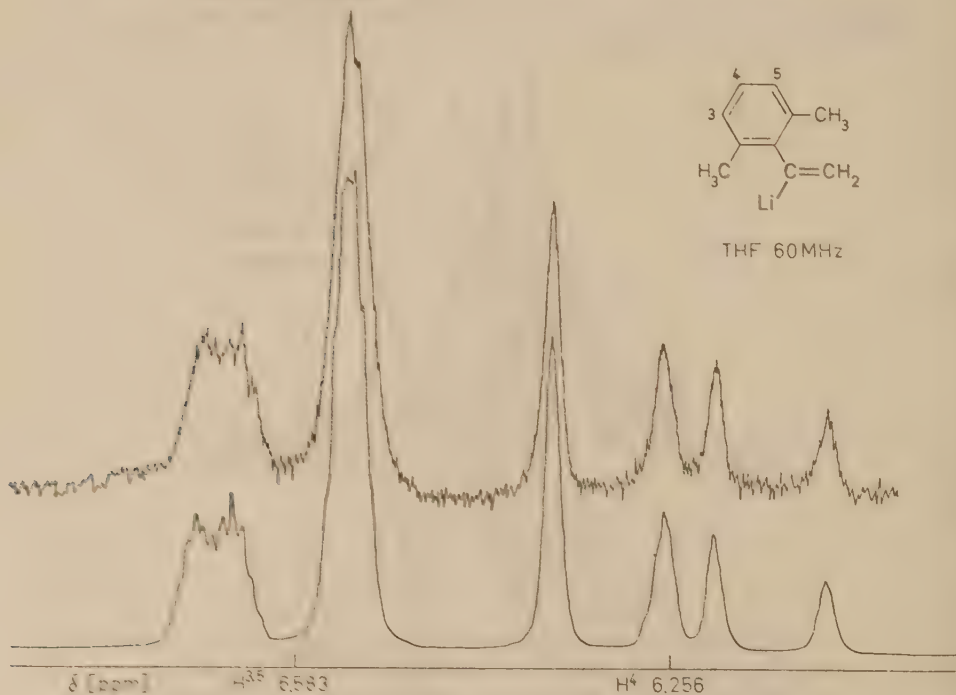
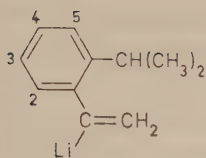


Abb. 16: ^1H -NMR-Simulation des Aromatenspektrums von 4d in THF bei 60 MHz



Pentan 60MHz

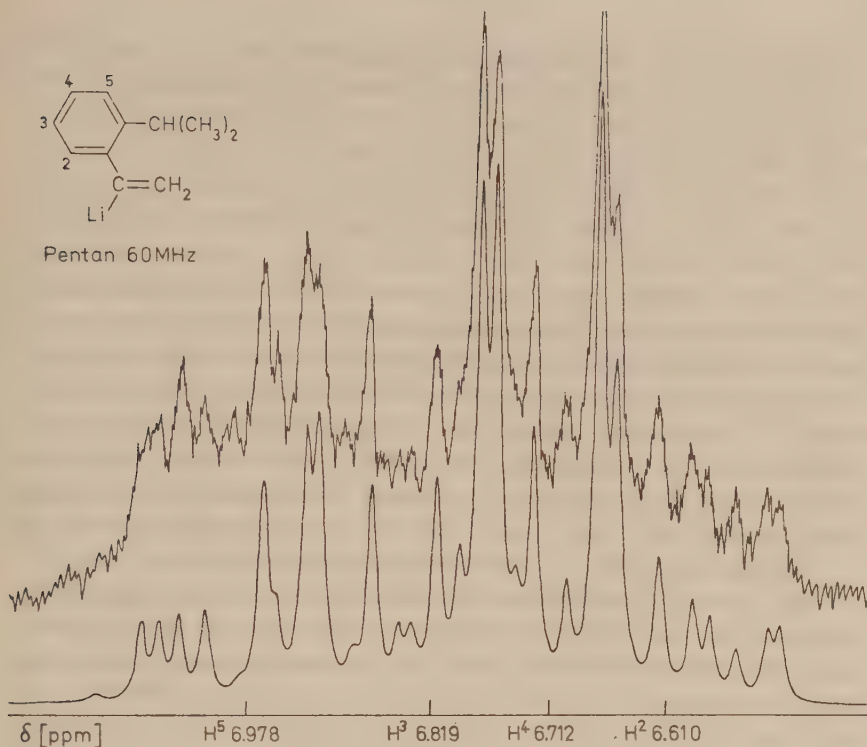


Abb. 17: ^1H -NMR-Simulation des Aromatenspektrums von **4e** in Pentan mit ca. 1 Äquiv. THF bei 60 MHz

funden wurde¹⁶¹⁻¹⁶⁵ (mit Rotationsschwellen von 12-19 kcal/mol¹⁶²⁻¹⁶⁴ für die Lithiumderivate).

Es stellte sich bald heraus, daß die aromatischen Kopplungskonstanten J im Gegensatz zu den chemischen Verschiebungen nahezu die gleichen Werte wie in den analogen Styrollderivaten **11** besitzen. Tabelle 13 zeigt dies auch für Benzyllithium und Phenyllithium. Alle J sind positiv; negative Werte¹⁶⁴ erscheinen wegen der Ähnlichkeit mit **11** unvernünftig. Die Invarianz der Kopplungen erwies sich als hilfreich bei der Zuordnung der Verschiebungen in komplizierteren Spektren. Vicinale Kopplungskonstanten in Benzyl-¹⁵⁹ und Fluorenyl¹⁶⁶-Alkalimetall-Verbindungen lassen sich mit π -Bindungsordnungen korrelieren, die Variationen sind aber stets kleiner als bei Phenylderivaten, wo auch nur J_{23} wesentliche Änderungen zeigt¹⁶⁷.

Die in Tabelle 13 verzeichneten Parameter waren auch dann noch nicht immer eindeutig. So führen in den ABCD-Spektren von 4c und 4e Vertauschungen zu identischen Lösungen, die noch mit dem Kriterium der Kopplungskonstanten vereinbar sind. In einigen Fällen habe ich die 100 MHz-Spektren analysiert und mittels der Linienintensitäten die richtige Lösung gefunden. Bei 4b und 4c half das Kriterium der Fernkopplung mit den Methylgruppen am aromatischen Ring. Die korrekte Simulation gelang nämlich nur, wenn man diese Kopplungen mit dem richtigen Vorzeichen^{50,51} einsetzte. Da die Vorzeichen nicht von der Substitution abhängen, wurden in komplizierteren Fällen die Literaturwerte^{50,51} verwendet. Dadurch war es bereits in Kap. 2.1.3. gelungen, in 11b und 11c die der Methylgruppe direkt benachbarten Protonen auf Grund der größeren Fernkopplungsaufspaltung ($J(\text{CH}_3\text{-oH}) = -0.7$, $J(\text{CH}_3\text{-mH}) \approx +0.3$ Hz) zu identifizieren. Bei 4c ließ sich entsprechend zwischen den Zuordnungsmöglichkeiten 5-4-3-2 (gezählt von der ν -Stellung aus) und 3-3-4-5 unterscheiden. Als Testfall diente 4d, das die gleichen Kopplungen zeigt und dessen Zuordnung schon aus Symmetriegründen eindeutig ist. Der Isopropylsubstituent stellt sein tertiäres Proton in die Ebene des aromatischen Rings¹⁶⁸; wegen der Winkelabhängigkeit dieser Kopplungskonstanten^{50,51} kann man daher bei keinem Isopropylderivat (4e, 11e, 17e) eine benzolische Fernkopplung beobachten. Weiterhin wurde die Analyse von 4a auch durch INDOR-Spektroskopie gesichert¹⁶⁹.

Laut Tabelle 13 absorbiert in den Verbindungen 4c und 4e (ABCD-Typ) das zur Vinylgruppe ortho-ständige Proton bei höchster Feldstärke; im Gegensatz zu allen anderen hängt diese Verschiebung kaum vom Solvens ab. Das Phänomen der differentiellen Linienverbreiterung liefert eine weitere Stütze für diese Zuordnung. In Pentan-Lösung erscheint unter geeigneten Bedingungen ein breites Signal der Intensität eins ohne Feinstruktur weit oberhalb der übrigen Aromatensignale (vgl. Abb. 8 in Kap. 4.4.3.). Eine solche Verbreiterung kann nur das aromatische Proton erfahren, das die geringste Entfernung zum Lithium hat, gleichgültig ob die Relaxation dipolaren oder skalaren Ursprungs ist. Bei 4a in Pentan/Ether besitzt die breite Absorption die Intensität 2 (vgl. Kap. 4.4.3.) Die Grignardver-

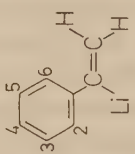
bindung 58e mit gleichem Substitutionstyp wie 4e zeigt in THF sehr ähnliche Verschiebungen wie 4e in Pentan. Ihre Linienbreiten sind nur wenig erhöht; Magnesium ist zu 90 % magnetisch inaktiv¹⁰⁹. Während 58e also schwächer ionischen Charakter als 4e zeigt, ist die zu 4a analoge Trimethylsilyl-Verbindung noch unpolarer und ähnelt dem Styrol 11a (vgl. Tabelle 4 in Kap. 2.1.3.).

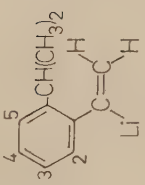
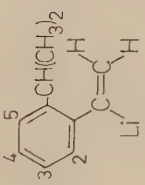
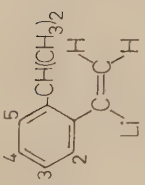
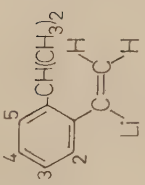
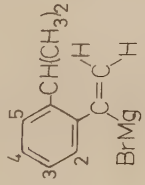
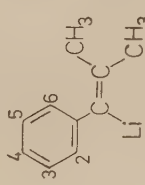
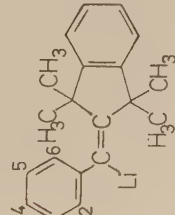
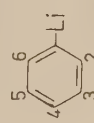
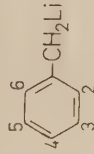
Am Vergleich der Verbindungen 4a, 4d und 4i in THF ist gut zu sehen, daß die Hochfeldverschiebung von H^4 mit steigender sterischer Hinderung zunimmt. Man vergleiche hierzu die Abb. 12, 15 und 16. Offenbar gewinnt die in 66 dargestellte, für die Ladungsdelokalisierung günstige, orthogonale Konformation des Arylrestes an Gewicht. Ist bei vergleichbarer sterischer Hinderung noch Wasserstoff in o-Stellung vorhanden (4c, 4e, 4g und 4i), so absorbiert dieser bei besonders hoher Feldstärke. Dies kann als Konformationskriterium dienen, da Protonen in der Ebene der Vinyl Doppelbindung, wie zum Beispiel das Vinylproton H^C (Kap. 4.4.2.), eher eine Tieffeldverschiebung erfahren. Die völlig planare Konformation ist im 1-Lithio-3,3-dimethylinden 4m (S. 66) erzwungen. Zwar mißlang die vollständige Simulation des Spektrums, weil 4m nicht völlig rein zu erhalten war, doch erscheint ein Einprotonenmultiplett bei $\delta = 7.39$ ppm (THF) gut abgetrennt von den übrigen Aromatensignalen. Die Signale von H^2 und von H^C sind gegenüber dem analogen Dimethylinden 11m um +0.1 ppm verschoben. Viel größer, nämlich +0.736 ppm, ist die H^2 -Verschiebung in Phenyllithium¹⁷⁰, während sie in Phenylmagnesiumbromid nur etwa halb so groß ist¹⁷⁰.

Temperatur- und Konzentrationseinflüsse auf die Aromatenspektren sind sehr gering und wurden daher nicht systematisch untersucht. Da andererseits Lösungsmittel und Zusätze die Spektren auch im polaren Bereich noch stark beeinflussen, können die Lithiumverbindungen 4 nicht als solvensgetrennte Ionenpaare oder als freie Ionen vorliegen. Durch Vergleich mit den bedeutend besser resonanzstabilisierten Benzylderivaten wird dies verständlich. Deren Elektronenspektren¹⁷¹ und ^{13}C -NMR-Spektren¹⁷² werden auch im gut solvatisierenden THF noch vom Kation beeinflusst. THF als polareres Solvens verschiebt die Absorption des (monomeren) Benzyllithiums längerwellig^{113,173} gegenüber

Tabelle 13:

^1H -NMR-Verschiebungen δ (in ppm gegen TMS) und Kopplungskonstanten J (in Hz) der aromatischen Protonen in 4 bei 60 MHz. In Klammern: Betrag der Standardabweichung für die letzte der angegebenen Stellen.

Verbindung	Solvens	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	rms ^a
	<u>4a</u> Ether	6.8099(3)	7.0122(3)	6.8010(4)	7.0122(3)	6.8099(3)	0.0507
<u>4a</u> Ether ^b		6.7897(2)	6.9941(1)	6.7743(2)	6.9941(1)	6.7897(2)	0.0522
<u>4a</u> Ether/TMEDA ^c		6.9494(5)	7.0240(6)	6.7251(4)	7.0240(6)	6.9494(5)	0.0596
<u>4a</u> Ether/TMEDA ^{b,c}		6.9399(3)	6.9968(3)	6.7025(2)	6.9968(3)	6.9399(3)	0.0547
<u>4a</u> THF/Hexan ^d		6.8198(4)	6.9695(4)	6.6883(4)	6.9695(4)	6.8198(4)	0.0546
<u>4a</u> THF		6.7291(4)	6.9076(4)	6.5911(4)	6.9076(4)	6.7291(4)	0.0644
<u>4a</u> THF ^b		6.7164(2)	6.8990(2)	6.5816(2)	6.8990(2)	6.7164(2)	0.0667
<u>4a</u> THF/HMPt ^e		6.562(1)	6.767(1)	6.389(1)	6.767(1)	6.562(1)	0.0962
<u>4b</u> THF		6.72(5)	6.72(5)	2.14	6.72(5)	6.72(5)	-
<u>4c</u> Pentan		6.413(2)	6.833(4)	6.719(3)	6.896(7)	2.2	0.158 ^{f,g}
<u>4c</u> THF		6.389(1)	6.726(2)	6.394(1)	6.694(2)	2.0(4)	0.147 ^{f,h}
<u>4d</u> THF		2.08(3)	6.5825(6)	6.2560(6)	6.5825(6)	2.08(3)	0.0493 ^f

Verbindung	Solvens	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	rms ^a
	<u>4e</u> Pentan	ca. 6.48	ca. 7.02	ca. 6.83	ca. 7.10	-	-
	<u>4e</u> Pentan/THF ⁱ	6.610(1)	6.819(1)	6.712(1)	6.978(1)	-	0.0663
	<u>4e</u> THF	6.401(1)	6.700(1)	6.496(1)	6.825(1)	-	0.0795
	<u>4e</u> THF/HMP ^b , j	6.4219(3)	6.7157(3)	6.5177(2)	6.8410(3)	-	0.0378
	<u>58e</u> THF	6.5934(7)	6.804(1)	6.738(1)	6.9371(8)	-	0.0847
	<u>4g</u> THF ^k	6.39	6.82	6.34	6.82	6.39	-
	<u>4i</u> THF	6.5161(4)	6.7636(3)	6.2011(3)	6.7636(3)	6.5161(4)	0.0615
	Ether ^l	8.003	7.032	6.952	7.032	8.003	-
	THF ^m	6.09	6.30	5.50	6.30	6.09	-

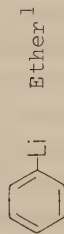
Fortsetzung Tabelle 13:

Verbdg.	Solvens	$^1\text{H}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten [Hz]					
		J ₂₃	J ₂₄	J ₂₅	J ₂₆	J ₃₄	J ₃₅ J ₄₅
4a	Ether	7.95(2)	1.33(2)	0.61(2)	1.91(3)	7.35(2)	1.76(3) 7.35(2)
4a	Ether ^b	7.95(2)	1.25(2)	0.65(2)	2.05(3)	7.70(2)	1.45(3) 7.70(2)
4a	Ether/TMEDA ^c	7.71(3)	1.29(3)	0.53(2)	2.03(4)	7.33(3)	1.43(3) 7.33(3)
4a	Ether/TMEDA ^{b, c}	7.69(2)	1.13(3)	0.58(2)	1.79(4)	7.40(3)	1.40(4) 7.40(3)
4a	THF/Hexan ^d	7.61(3)	1.13(2)	0.53(2)	2.14(5)	7.32(2)	1.49(5) 7.32(2)
4a	THF	7.54(3)	1.27(3)	0.53(2)	1.89(4)	7.23(3)	1.48(4) 7.23(3)
4a	THF ^b	7.64(3)	1.31(2)	0.57(2)	1.83(4)	7.29(2)	1.54(4) 7.29(2)
4a	THF/HMPTE	7.69(4)	1.24(4)	0.64(4)	1.93(6)	7.44(4)	1.36(5) 7.44(4)
4c	Pentan	7.0(9)	1.3(2)	0.5(9)	0.4(1)	7.2(2)	1.4(2) 7.3(2) ^{f, g}
4c	THF	7.5(1)	1.5(9)	0.7(1)	0.4(1)	7.3(1)	1.6(1) 7.6(1) ^{f, h}
4d	THF	0.7(2)	0.3(2)	0.3(2)	(0)	7.41(4)	(0.2, 0.0) 7.41(4) ^f
4e	Pentan/HMPTE	7.61(7)	1.34(7)	0.25(8)	(0)	7.25(9)	1.13(7) 7.65(9)
4e	THF	7.59(8)	1.41(6)	0.33(8)	(0)	7.03(8)	1.23(6) 7.64(7)
4e	THF/HMPTE ^{b, i}	7.74(4)	1.22(3)	0.29(5)	(0)	7.27(4)	1.20(4) 7.64(3)
58e	THF	7.09(9)	1.21(7)	0.63(8)	(0)	6.4(1)	1.52(7) 7.73(7)
4f	THF	7.90(3)	1.26(2)	0.47(3)	1.77(4)	7.30(2)	1.51(4) 7.30(2)

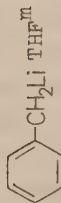
Verbdg. Solvens

^1H - ^1H -Kopplungskonstanten [Hz]

J₂₃ J₂₄ J₂₅ J₂₆ J₃₄ J₃₅ J₄₅



6.85 1.53 0.51 0.72 7.26 1.65 7.26



8.0 - - - 6.2 - 6.2

a) Gewichtete Frequenzabweichung in Hz; b) 100 MHz; c) in reinem TMEDA
gleiches Spektrum; d) THF/Hexan = 1:1; e) 3 Äquivalente HMPT bei -17 °C;
f) Iteration ohne CH₃-Kopplung; g) J₃₆ = -0.4(2), J₄₆ = +0.4(1), J₅₆ =
-0.7(2) Hz; h) J₃₆ = -0.6(2), J₄₆ = +0.4(1), J₅₆ = -0.7(2) Hz; i) ca. 1
Äquivalent THF; j) ca. 1 Äquivalent HMPT; k) bei -37 °C, wegen zu geringer
Auflösung Kopplungskonstanten von 4a verwendet; l) in THF^{17ob} oder Ether^{17oa},
umgerechnet mit δ = 7.267 für Benzol in Ether⁴⁸; m) Lit. ^{170c}, umgerechnet mit
 δ = 7.285 für Benzol in THF⁴⁸.

Benzol. Aus der Verschiebung des $^{13}\text{C}^\alpha$ -Signals (zu tieferem Feld wegen zunehmenden sp^2 -Charakters) wurde auf eine Erhöhung des ionischen Charakters der Bindung $\text{C}^\alpha\text{-Li}$ beim Übergang zum polareren THF geschlossen¹¹³. Für Gleichgewichte zwischen solvensgetrenntem und Kontaktionenpaar sprechen ^1H -NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen und bei Solvensvariation¹⁷⁴. Ähnliches gilt für das noch besser stabilisierte Fluorenyllithium, das in THF bei 20 °C zu rund 75 % als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt¹⁷⁵ und dessen Aromatenverschiebungen deutlich vom Solvatationszustand abhängen¹⁵⁵. Aus diesen Vergleichen könnte man schließen, daß meine Verbindungen 4 mit kovalent gebundenem Lithium oder allenfalls noch als Kontaktionenpaare vorliegen, weil die Mesomeriestabilisierung des Anions viel geringer als beim Benzyl- oder Fluorenyllithium sein sollte und deutliche Konzentrations- oder Temperatureinflüsse nicht zu beobachten waren. (Die Aufnahme von Elektronenspektren und der Ersatz des Lithiums gegen andere Kationen waren mangels ausreichender apparativer Möglichkeiten bzw. wegen zu geringer Stabilität nicht möglich.)

4.4.6. ^{13}C -NMR-Spektren

Weitere Aufschlüsse über die Ladungsdichten in den Lithiumverbindungen 4 erhofften wir von den ^{13}C -NMR-Verschiebungen. Die Messungen bei 22.63 MHz wurden meist in deuteriertem THF durchgeführt, um die lösungsinterne Stabilisierung am Deuterium vornehmen zu können; als unpolares Solvens verwendete man Pentan mit einem Zusatz von 20 % Hexadeuterobenzol. In 4a, 4b und 4e wird das Signal für C^8 (Tabelle 14) im off-resonance-Spektrum als Triplett gefunden. Die Zuordnung der Phenyl-Kohlenstoffatome $\text{C}^{2,6}$, die gegenüber den entsprechenden Styrolderivaten (Tabelle 5) wenig zu hohem Feld verschoben sind, gelingt anhand ihrer off-resonance-Aufspaltung zu Dubletts und ihrer Intensität; zwischen $\text{C}^{2,6}$ und $\text{C}^{3,5}$ entscheidet der Vergleich von 4a und 4e, wie Tabelle 14 lehrt. In 4b ergibt sich anhand empirischer Substituentenkonstanten⁵², daß $\text{C}^{3,5}$ bei tieferem Feld absorbiert als $\text{C}^{2,6}$. In 4e ordne ich das bei höchstem Feld erscheinende Aromatensignal auf Grund seiner etwas erhöh-

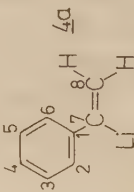
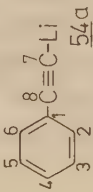
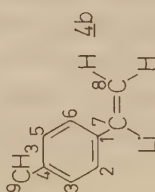
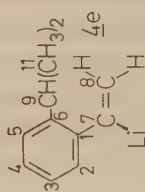
ten Linienbreite C^2 zu, da es dem Lithium relativ nahe kommen kann. C^4 sollte auf Grund seiner p-Stellung zur Vinylgruppe bei höherem Feld erscheinen als C^3 ,⁵; eine Unterscheidung zwischen C^3 und C^5 (in 4e) ist nicht eindeutig zu treffen. Am weitesten zu niedrigem Feld verschoben erscheint das am Lithium gebundene C^7 , nämlich 65-75 ppm tiefer als bei den analogen Styrolen 11 (Tabelle 5). Sehr ähnliche C^1 -Verschiebungen fand man bei Vinylithium (60.8 ppm gegen Äthylen)¹⁵³, 1-Lithio-1-propen (52-55 ppm gegen Propen)¹⁵³ und Phenyllithium (58.1 ppm gegen Benzol)¹⁵³. Beim β -Phenyl-lithiumacetylid 54a, das anscheinend noch nicht untersucht wurde, finde ich C^7 um 57.0 ppm tiefer als im Phenylacetylen. Diese Tieffeldverschiebungen sind nicht einfach zu erklären. Sie hängen von der Solvenspolarität (43.2 ppm für Phenyllithium in Ether¹⁷⁶, 58.1 ppm in THF¹⁵³; vgl. 4e in Tabelle 14) und vom Metall ab (35.8 ppm für Phenylmagnesiumbromid in Ether)¹⁷⁶. Da es sich um spezifische Naheffekte des Lithiums handelt, die Ladungspolarisation nicht direkt widerspiegeln¹⁷⁶, möchte ich sie bei der Diskussion von Ladungsverschiebungen außer Betracht lassen. Die Tieffeldverschiebungen von C^7 in Benzylithium^{113,177} und Benzylmagnesiumchlorid¹⁷⁸ werden mit Hybridisierungsänderungen erklärt.

Auch die in β -Stellung zum Lithium stehenden Kohlenstoffatome C^8 sind (mit Ausnahme von 4i) um 6-10 ppm zu tiefem Feld verschoben (s. Kap. 4.5.2.). Auf den Methylkohlenstoff in 2-Lithio-1-propen trifft dies ebenfalls zu¹⁵³. Es ist daher vernünftig, für C^1 in 4b, 4e und 4i analoge Tieffeldverschiebungen anzunehmen, wie sie bei 4a und Benzylithium¹⁷⁵ unzweideutig beobachtet werden.

Die Unterscheidung der beiden "quartären" Kohlenstoffatome C^1 und C^8 in 4i ist etwas problematisch. Ich entscheide mich für eine Zuordnung, bei der C^1 eine vergleichbare chemische Verschiebung erhält wie in den übrigen Verbindungen 4. Die daraus zwangsweise folgende Hochfeldverschiebung von C^8 ist allerdings kaum zu erklären. Möglicherweise spielt der geringere Aggregationsgrad (vgl. Kap. 4.3.) und der höhere "ionische Charakter" der C^{α} -Li-Bindung von 4i eine Rolle.

Tabelle 14:

^{13}C -NMR-Verschiebungen gegen TMS in 1-2 M Lösungen der Lithiumderivate 4
(in ppm, Tieffeldverschiebung positiv)

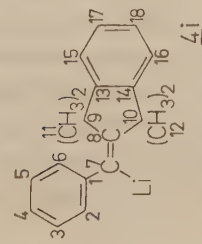
Verbindung	Solvens (Temp. °C)	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_7	δ_8	δ_9	δ_{10}	δ_{11}	δ_{12}	δ_{13}	δ_{14}	δ_{15}	δ_{16}	δ_{17}	δ_{18}
	THF (ca. 25)	162.5	123.9	127.4	120.5	205.2	119.8										
	THF (ca. 25)	129.3	128.2	131.8	124.5	135.2	115.8										
	THF (-25, -30, -60)	159.7	124.1	127.9	128.5	205.0	119.8	21.1									
	THF (0)	162.7	113.6 ^a	122.6	118.6	209.3 ^a	121.6	29.1	24.3								
			139.6	124.8													
	THF (-60)	163.5	111.7 ^b	122.1	118.0	210.9 ^c	120.9	29.1	24.3								
			139.1 ^d	124.8													
	Pentan (25, 0)	153.5	124.1 ^a	126.2	124.6	196.3	122.1	-	23.0								
			142.2	127.1													

Verbindung

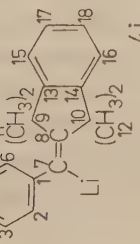
Solvens
(Temp. °C)

δ_1 δ_2 δ_3 δ_4 δ_7 δ_8 δ_9 δ_{11} δ_{13} δ_{15} δ_{17}
 δ_6 δ_5 δ_{14} δ_{16} δ_{18}

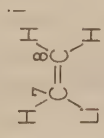
THF
(ca. 25)



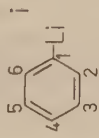
THF
(-55)



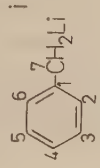
THF
(ca. 25)



THF
(25)



THF
(25)



186.8 144.0 124.9 123.3

160.6 116.4 128.2 104.2 36.7

a) Breite 12 Hz;
 b) Breite 15 Hz;
 c) Breite 8 Hz;
 d) scharf;
 e) sehr breit

f) Koaleszenz ca. 253 K;
 g) Koaleszenz ca. 225 K;
 h) Koaleszenz ca. 228 K;
 i) Lit.¹⁵⁾

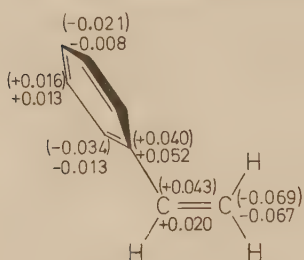
Leicht zu identifizieren sind die Signale der Alkylgruppen C⁹⁻¹² in 4i. Bei C¹³⁻¹⁸ ist die Zuordnung nicht wichtig, die in Tabelle 14 niedergelegten Vorschläge werden jedoch durch die Signalkoaleszenzen bei Raumtemperatur gestützt.

4.5. Ladungsdichten im α -Arylrest

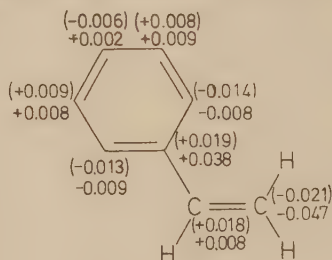
4.5.1. CNDO/2-Rechnungen an den Lithiumverbindungen 4

Um den Einfluß des Lithiums auf die Ladungsverschiebungen im α -Arylrest von 4 zu studieren, habe ich einige orientierende Berechnungen nach dem CNDO/2-Verfahren^{49,49a} an hypothetischen monomeren und dimeren (64, 65) Strukturen vorgenommen. Es wurde stets Standardgeometrie gewählt¹⁷⁹; lediglich an der Cl-Bindung wurden die Bindungslängen und -winkel etwas variiert. In den nachstehenden Formeln sind π -Ladungsdichten in Klammern und die totalen Überschußladungen wiedergegeben.

Zunächst berechnete ich Styrol 11a in orthogonaler 67 und planarer Konformation 68. Das CNDO/2-Verfahren übertreibt die La-



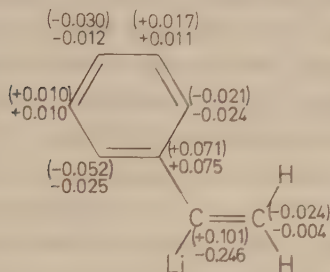
67



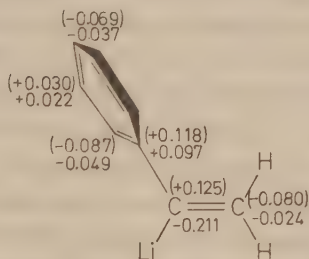
68

dungen bereits in 68 stark und ergibt als falsches Resultat, daß 67 mit noch stärkerer Polarisierung energetisch günstiger sei³⁹. Die "ab-initio"-Berechnung liefert dagegen kleinere Ladungsdichten und die korrekte Energieabstufung¹⁸⁰. Trotzdem lassen sich die CNDO/2-Ladungen mit NMR-Verschiebungen korrelieren¹⁸¹. Ich habe daher 68 als Referenzverbindung für das Lithiumderivat 4a gewählt in der Hoffnung, daß der Einfluß des Lithiums annähernd richtig wiedergegeben wird, wenn die übrigen Ursachen der Polarisierung durch Differenzbildung eliminiert werden. Obwohl Substituenteneinflüsse unrealistische Ladungs-

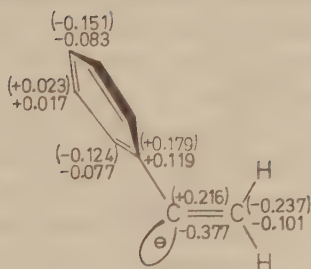
änderungen zur Folge haben, verschwinden diese tatsächlich bei der Subtraktion von der analogen Lithiumverbindung weitgehend.



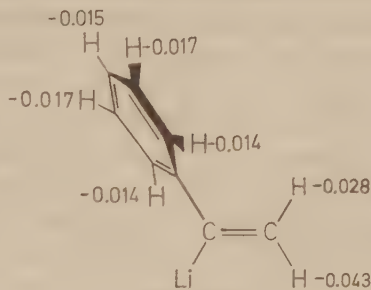
69



70



71

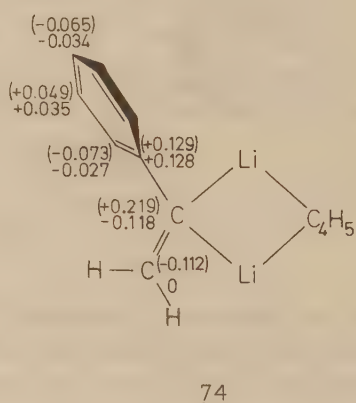
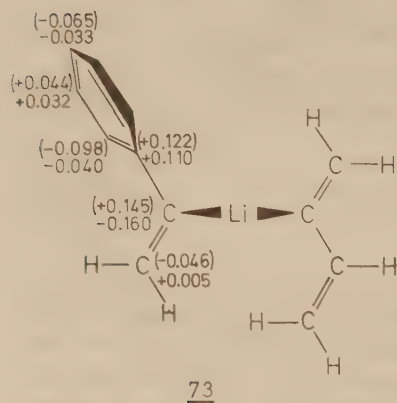


72

Für die monomere Lithiumverbindung 4a wird die planare Konformation 69 die günstigste. Wegen der bekannten Defekte des CNDO/2-Verfahrens bei Konformationsenergien verdient nur die Ladungsverteilung in 69 Beachtung. Obwohl keine direkte Konjugation mit dem anionischen sp^2 -Orbital besteht, hat der Phenylring negative Ladung übernommen, wie der Vergleich mit 68 zeigt. Um Faktoren von 2 bis 3 größer ist dieser Effekt, wenn bei orthogonaler Einstellung 70 die Überlappung der CLi-Bindung mit dem aromatischen π -System möglich ist. Alle Überschußladungen wachsen an, wenn man die CLi-Bindung verlängert. Ich bespreche hier nur Beispiele, in denen dieser Abstand 2.3 Å beträgt (vgl. Kap. 4.2.2.). Auch im Extremfall 71, dem freien Anion, trägt die m-Stellung noch positive Überschußladung, was der beobachteten NMR-Verschiebung zu höherer Feldstärke widerspricht. Zur Korrelation mit NMR-Daten sind also

nur Ladungsdichten der p-Stellung geeignet, denn in der o-Stellung kann man gute Vergleiche wegen der Nahwirkung des Lithiums kaum erwarten (vgl. Kap. 4.4.5.). Völlig unbrauchbar sind die Ladungsdichten an den Wasserstoffatomen, die sich beispielsweise in 72, wie auch im Styrol selbst, kaum voneinander unterscheiden. Ein Korrelationsfaktor für Protonen (21 ppm/Elektron³⁹) würde also ganz falsche Resultate ergeben.

Die Ladungen der vinyliischen C- und H-Atome werden durch den α -Phenylrest nur wenig verändert (vgl. 59 in Kap. 4.2.2.). Mit Ausnahme von C $^{\alpha}$ (positive π -Überschußladung) würden sie aber das falsche Vorzeichen für die ¹³C- und ¹H-Tieffeldverschiebungen ergeben. Gleiches gilt auch beim Übergang zu den "Dimeren" 73 und 74, die als Modelle für 64 und 65 (Kap. 4.2.2.)



berechnet wurden. Da das Rechenprogramm nur 70 Basisorbitale zuläßt, mußten statt der vollständigen Dimeren verkleinerte Moleküle berechnet werden, in denen der rechtsstehende α -Styrylrest durch den 2-(1,3-Butadienyl)-Substituenten ersetzt war. Die ohnehin meist geringen Ladungsdifferenzen zwischen 70, 73 und 74 rechtfertigen dieses Vorgehen; außerdem tragen die einander entsprechenden Atome im Butadienyl- und im Vinylrest nahezu gleiche Ladungen.

Energetisch erweist sich 74 als das günstigste Dimer. Planarstellung des Phenylrings erhöht die Energie wegen der Kernabstoßung zwischen Lithium und dem o-Wasserstoff erheblich; zu-

gleich sinken die o- und p-Ladungen auf ähnlich Werte wie in 69. In derselben Weise wirkt sich Planarstellung des Phenylrings in 73 aus. Wegen der Ähnlichkeit der Ladungsdichten liefern diese Rechnungen kein theoretisches Kriterium zur Unterscheidung von Dimeren und Monomeren.

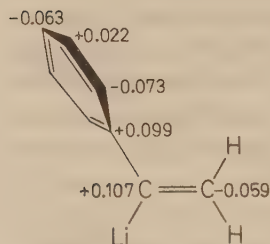
CNDO/2 bewährt sich bei der Berechnung von Ladungsdichten^{49,179}. Im verwandten INDO-Verfahren^{49a,182} wird die Elektronenkorrelation etwas besser berücksichtigt; die für 70 berechneten Ladungen unterscheiden sich jedoch nur wenig von den CNDO/2-Resultaten. Für Styrol erhält man INDO-Ladungsdichten, die nur ca. 70 % von 67 betragen. CNDO/2, INDO^{49a,178} und MINDO/3^{49a,183} geben für das Benzylanion fast die gleichen π -Ladungsdichten; lediglich in den Gesamtladungen zeigen sich größere Unterschiede. Bei allen diesen Berechnungen resultiert, im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen, positive Überschußladung in m-Stellung. Schließlich fanden wir bei der CNDO/2-Berechnung des Benzylolithiums in der von Stucky¹⁸⁴ angegebenen Geometrie, daß die Ladungen im Phenylring auf ca. 60 % der Werte des Benzylanions absinken. π - und Gesamtladungsdichten des so berechneten Benzylolithiums sind etwa doppelt so groß wie in den Quasibenzyl-Anionen 70 oder 74.

4.5.2. Aromatische NMR-Verschiebungen und Ladungsdelokalisierung

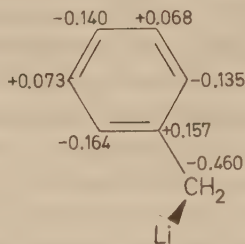
Zur Beurteilung der Ladungsdelokalisierung müssen die NMR-Verschiebungen der Lithiumverbindungen 4 mit denen geeigneter Referenzverbindungen verglichen werden. Benzol eignet sich nicht, wie Tabelle 13 am Beispiel 4b mit identischen δ -Werten für o- und m-Wasserstoff lehrt. Statt dessen wählte ich die zu 4 analogen Styrolerivate 11. Selbst diese Wahl ist noch etwas problematisch, wenn sich die Konformationen des Arylrestes in 4 und 11 unterscheiden können, etwa beim planaren Styrol 11a (vgl. Kap. 2.1.2. und 4.5.1.) und beim sicherlich nicht mehr planaren 4a.

Will man nun diese durch das Lithium hervorgerufenen Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ mit theoretischen Berechnungen vergleichen, so muß man die entsprechende Differenzbildung auch für die

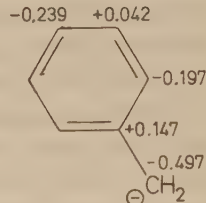
theoretischen Modelle vornehmen. Nach den Modellrechnungen (s. Kap. 4.5.1.) treten in 75 nur dann genügend hohe Ladungsdichtedifferenzen auf, wenn der Arylrest orthogonal zur Vinyl-ebene eingestellt wird (die Dimeren lieferten ähnliche Resultate wie das Monomer). In der Formel 75 sind die Differenzen der π -Ladungsdichten gegen die des planaren Styrols eingetragen (vgl. 70 und 68 in Kap. 4.5.1.).



75



76



77

Da für die Gesamtladungsdichten an H-³⁹ und C-Atomen keine geeigneten Umrechnungsfaktoren auf $\Delta\delta$ -Werte verfügbar sind, ist man auf die alleinige Benutzung der Korrelationsfaktoren für π -Ladungsdichten angewiesen. Sie betragen für ¹³C-Verschiebungen ca. 160 ppm/Elektron^{172,177b,185-187}, für ¹H-Verschiebungen (am aromatischen C-Atom direkt gebundener Wasserstoff) 10.7 ppm/Elektron^{165,170c,185-189}. Somit können die theoretischen Ladungsdichten in Verschiebungen $\Delta\delta$ umgerechnet werden.

Zur Kontrolle berechnete ich Benzyl lithium 76 und das Benzyl-anion 77 in der von Stucky¹⁸⁴ angegebenen Geometrie. Wie die unteren Zeilen der Tabelle 15 zeigen, unterscheiden sich die INDO-Resultate (praktisch identisch mit denen für das planare Benzylanion¹⁷⁸) kaum von denen, die man mit CNDO/2 erhält. Einigermäßen gute Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Verschiebungsdifferenzen erhält man für Benzyl lithium, das in THF vermutlich monomer vorliegt¹⁹⁰, eigentlich nur für C¹ und C⁴.

Auch beim α -Phenylvinyl lithium 75 in Tabelle 15 wird gute Übereinstimmung mit den experimentellen Verschiebungsdifferen-

zen nur für C^4 erzielt, mäßige für C^1 und $C^{2,6}$. Insbesondere die C^3 - und C^8 -Werte werden im Vorzeichen falsch reproduziert. Die Tieffeldverschiebung von C^7 wird viel zu gering berechnet. Hier gleichen die experimentellen Daten denen von C^1 des Phenyllithiums und von C^7 des β -Phenyl-lithiumacetylids 54a, wo sich der Naheffekt des Lithiums besonders stark auswirkt.

Laut CNDO/2-Näherung ist die anionische Ladung in 75 etwa halb so stark delokalisiert wie die des Benzyllithiums 76 (siehe auch Tabelle 15). Im experimentellen Vergleich mit Benzylolithium beträgt die Delokalisierung im α -Phenylvinylolithium rund $2/3$, wenn man 4i mit sterisch behinderter Phenylgruppe als bestes Modell für 75 ansieht. Im Benzylmagnesiumchlorid wiederum gleicht die experimentelle C^4 -Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta = -9.7$ ppm/Ether)¹⁷⁸ der von 4a. Die gegenüber 4i oder 75 kleineren Verschiebungsdifferenzen in 4a, 4b und 4e könnten zumindest teilweise auf der verringerten Tendenz der Arylgruppe zur Orthogonalität beruhen.

Für die 1H -Verschiebungsdifferenzen ergeben sich analoge Verhältnisse. Die theoretischen $\Delta\delta$ -Werte für die vinyllischen Protonen (vgl. Kap. 4.4.2.) und für $H^{3,5}$ sind im Vorzeichen verkehrt, die für $H^{2,6}$ und mehr noch für H^4 stimmen recht gut. So erhält man mit 10.7 ppm/Elektron aus den π -Ladungsdifferenzen (CNDO/2) in 75 die in 78 eingetragenen $\Delta\delta$ -Werte. Anhand der Formeln 79, 80 und 81, die experimentelle Verschiebungsdifferenzen in THF wiedergeben, wird ersichtlich, daß die H^4 -Verschiebung in den zunehmend orthogonal gestellten Phenylringen von 4g und 4i immer weiter ansteigt. Auch bei 4j und 4k mit ähnlich behindertem Phenyl beträgt sie etwa -0.9 ppm, übersteigt

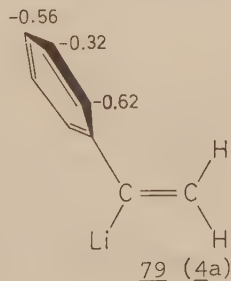
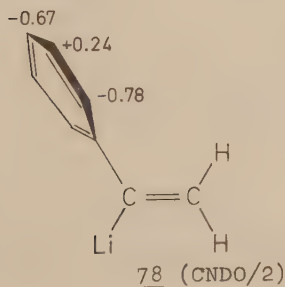
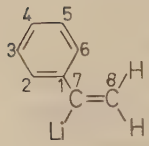
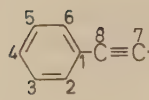
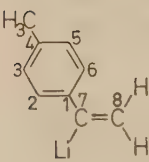
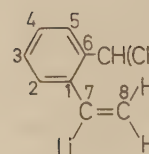
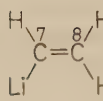
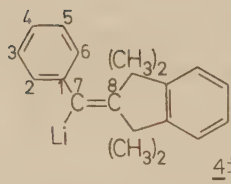
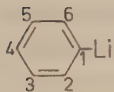
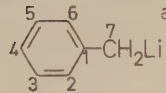


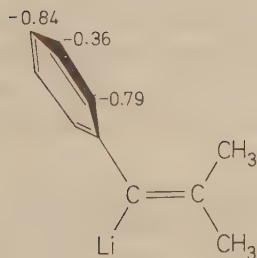
Tabelle 15: Differenzen $\Delta\delta$ der ^{13}C -Verschiebungen von Lithium-
verbindungen 4 und der analogen Styrolderivate 11
(Hochfeldverschiebungen negativ, in ppm)

Verbindung	Solvens	$\Delta\delta_1$	$\Delta\delta_2$ $\Delta\delta_6$	$\Delta\delta_3$ $\Delta\delta_5$	$\Delta\delta_4$	$\Delta\delta_7$	$\Delta\delta_8$
 <u>4a</u>	THF	25.1	-2.1	-0.7	-7.0	68.2	6.6
 <u>54a</u>	THF ^a	6.9	-4.1	+2.9	-3.8	57.0	31.3
 <u>4b</u>	THF	24.1	-2.6	-1.7	-9.5	66.4	7.4
 <u>4e</u>	Pentan	16.7	-1.2	-0.2	-2.1	60.5	6.5
	THF	25.9	-11.7 -6.6	-4.1 -3.8	-8.1	73.5	6.0
 <u>4n^{a, b}</u>	THF	-	-	-	-	60.8	9.9
 <u>4i</u>	THF	23.0	-8.3	-1.4	-13.0	64.3	-15.6
<u>75</u>	CNDO/2	15.8	-11.7	3.5	-10.1	17.1	-9.4

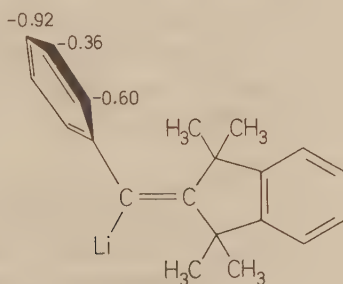
Fortsetzung Tabelle 15:

Verbindung	Solvens	$\Delta\delta_1$	$\Delta\delta_2$ $\Delta\delta_6$	$\Delta\delta_3$ $\Delta\delta_5$	$\Delta\delta_4$	$\Delta\delta_7$	$\Delta\delta_8$
	a, b THF	58.1	15.2	-3.8	-5.4	-	-
	a, b THF	22.5	-12.9	-0.4	-21.6	15.4	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li}$ <u>76</u> ^{a, c}	CNDO/2 ^d	25.1	-24.0 ^e	+11.2 ^e	-22.4	-73.6	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\ominus$ <u>77</u> ^c	CNDO/2 ^d	23.5	-31.4	+6.7	-38.2	-79.5	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\ominus$ <u>77</u> ^c	INDO ^d	18.4	-30.1	+4.0	-37.1	-74.1	-

a) Differenz gegen Phenylacetylen (Tabelle 5), Ethylen, Benzol, bzw. Toluol; b) Lit. ¹⁵³; c) siehe Text (Stucky-Geometrie); d) ohne Korrektur nach a); e) Mittelwert der nicht äquivalenten o- bzw. m-Positionen.



80 (4g)



81 (4i)

also den CNDO/2-Wert etwas. Das theoretische Modell 78 besitzt also einen etwas zu geringen ionischen Charakter. Beim Benzyllithium in THF steht dem experimentellen Wert von $-1.78 \text{ ppm}^{17\text{O}c}$ (gegen Benzol) der für 76 berechnete $\Delta\delta$ -Wert -1.50 ppm gegenüber. Wieder ergibt sich also, daß die Ladungsdelokalisierung im α -Arylvinyllithium ca. 50 % derjenigen des Benzyllithiums erreicht.

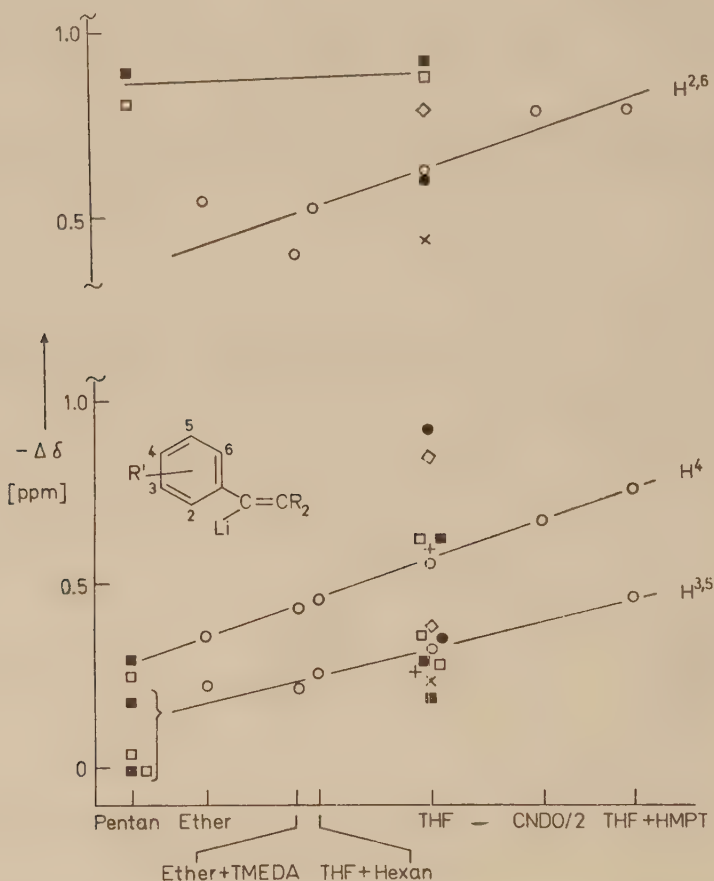


Abb. 18: Solvensabhängigkeit und CNDO/2-Berechnung der ^1H -Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ von 4 (gegen 11 in ppm).

4a ○ ; 4b × ; 4c ■ ; 4d + ; 4e □ ; 4g ◇ ; 4i ●

In Abb. 18 sind die beobachteten ^1H -Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ gegen das Solvens aufgetragen. Die Skaleneinteilung ist willkürlich, da infolge spezifischer Solvationseffekte keine Korrelation mit der Lösungsmittelpolarität besteht. Dennoch lassen sich einige Schlüsse ziehen. Die $\text{H}^{3,5}$ - und H^4 -Verschiebungsdifferenzen nehmen mit fallender Solvenspolarität ab. Möglicherweise erlaubt das Lithium bei verminderter Solvation (abnehmendem Raumbedarf) zunehmende Abweichungen von der orthogonalen Einstellung des Arylrestes. Dies kann jedoch nicht der einzige Grund sein; 4d, in dem eine Einebnung durch die beiden 2,6-ständigen Methylgruppen verhindert ist, zeigt nämlich H^4 -Verschiebungsdifferenzen von -0.59 ppm in THF und weniger als -0.1 ppm in Pentan. Als zweite Möglichkeit ist daher zu erwägen, daß die CLi-Bindung im unpolaren Medium weniger ionisch ist. Man simuliert dies in Modellrechnungen (Kap. 4.5.1.) durch eine Verkürzung der CLi-Bindungslängen, wobei dann eine geringere Ladungsdelokalisierung errechnet wird.

Gegen eine weitgehende Einebnung spricht auch, daß die $(-\Delta\delta)$ -Werte für $\text{H}^{2,6}$ beim Übergang von THF zu Pentan keine stärkere Absenkung erfahren. Die ortho-Verschiebungsdifferenzen sollten bei Koplanarität nicht negativ, sondern positiv sein, wie der Vergleich mit 4m ($\Delta\delta^2 = +0.1$ ppm) und Phenyllithium in THF ($\Delta\delta^{2,6} = +0.736$ ppm)^{170a} zeigt. Sie behalten im Falle von 4c und 4e in Pentan sogar ihren (negativen) Maximalwert, obwohl die übrigen $\Delta\delta$ -Werte dieser Verbindungen fast verschwinden. Eine weitere Ursache des unsystematischen Gangs der ortho-Verschiebungen könnte man daher in der Nahwirkung des Lithiums sehen, die sich auch in der großen Linienverbreiterung von H^2 in Pentan bzw. im Pentan/Ether-Gemisch (Kap. 4.4.3.) äußert.

4.6. Zusammenfassung: Der Grundzustand

Wie bei allen Lithiumverbindungen, in denen mangels beobachtbarer $^{13}\text{C}^7\text{Li}$ -Kopplung oder deutlicher ^7Li -NMR-Verschiebungen kein direkter Einblick in Größe und Geometrie der Aggregate zu erhalten ist, sind definitive Aussagen über den Grundzustand der α -Arylvinyllithium-Verbindungen 4 sehr schwierig.

Die nur graduellen Einflüsse von Solvens und Substituenten, der differentiale Linienbreiteneffekt und der stets unveränderte Gleichgewichts-isotopieeffekt sprechen für das Vorliegen einer einzigen Grundstruktur, vielleicht der Dimeren 64 oder 65. Allenfalls 4i könnte auf Grund sterischer Hinderung monomer sein. Die vorläufigen Molekularmassenbestimmungen (Kap. 4.3.) widersprechen diesen Annahmen nicht, doch gestatten die NMR-Spektren keine Aussagen zum Aggregationsgrad. ^{13}C - und ^1H -NMR-Verschiebungsänderungen lassen sich am besten mit einer Tendenz zur orthogonalen Anordnung des α -Arylrestes vereinbaren, wobei das planare Dimere 64 wohl am ehesten von dieser Konformation profitieren würde. Der Einfluß wachsender Solvenspolarität ist vielleicht durch zunehmende Polarisierung der C-Li -Bindung zu verstehen.

5. Die Z/E-Isomerisierung der Lithiumverbindungen 4

Wie bereits in der Einleitung dargelegt, tritt meßbare Z/E-Isomerisierung in Vinyl-lithium-Verbindungen nur dann auf, wenn ein Arylsubstituent am α -Kohlenstoff vorhanden ist. Analoge Grignardverbindungen zeigen dieses Phänomen ebenfalls, jedoch mit viel geringerer Geschwindigkeit. Da exakte kinetische Untersuchungen dieser interessanten Umlagerung nicht existieren, habe ich mich um die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel bemüht. Als ideale Untersuchungsmethode für die sehr empfindlichen Lithiumverbindungen 4 bot sich die NMR-Spektroskopie an.

5.1. Methoden der Bestimmung der Isomerisierungsgeschwindigkeit

Zwei NMR-spektroskopische Methoden sind besonders gut zur Verfolgung schneller Reaktionen im chemischen Gleichgewicht geeignet; beide gestatten beliebig häufige Messungen am geschlossenen System. Man wählt die Struktur der zu untersuchenden Verbindung in der Art, daß sich die Z/E-Isomerisierung im NMR-Spektrum nur im Austausch zweier chemisch gleicher Gruppen $\text{R} = \text{S}$ mit den Resonanzfrequenzen ν_{A} und ν_{B} bemerkbar macht.



Bei chemisch verschiedenen Gruppen R und S kann man auch den Wechsel einer Gruppe (z.B. R) zwischen den verschiedenen Umgebungen A und B verfolgen, wenn beide Positionen annähernd gleich populierte sind. Die Austauschgeschwindigkeitskonstante k läßt sich im Bereich schnellen Austausches ($k \approx 10^0 - 10^3 \text{ s}^{-1}$) durch die Analyse der Linienform der Signale von R und/oder S ermitteln, im Bereich langsameren ($k \approx 10^{-2} - 10^0 \text{ s}^{-1}$) Austausches mittels der Doppelresonanz-Technik.

5.1.1. Linienformanalyse

Da die Linienformanalyse breiten Eingang in die chemische Literatur gefunden hat^{191,192}, ist es nicht nötig, ihre theoretischen Grundlagen zu besprechen. Mit Hilfe der Rechenprogramme GHS^{191,193} (im Fall zweier nicht gekoppelter Gruppen R und S oder im Fall des Wechsels einer Gruppe R zwischen zwei Positionen A und B) bzw. INAB^{191,194} (im Fall des gegenseitigen Austausches zweier gekoppelter Protonen H^{A} und H^{B}) wurden theoretische Spektren auf Versuch und Irrtum berechnet, vom Computer gezeichnet und durch visuellen Vergleich den experimentellen Spektren angeglichen. Neben den Geschwindigkeitskonstanten k benötigt man dabei als weitere Parameter die Differenz der chemischen Verschiebungen ($\Delta\nu_{\text{AB}}$), die nicht austauschbedingten natürlichen Linienbreiten der Signale bei ν_{A} und ν_{B} sowie die Kopplungskonstante J_{AB} .

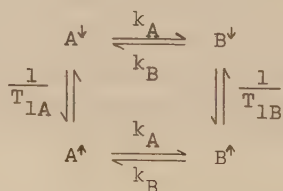
Alle diese Parameter sind temperaturabhängig und mußten daher im Gebiet langsamen Austausches in ihrer Temperaturabhängigkeit (siehe Kap. 4.4.2. und 4.4.3.) bestimmt werden, um dann auf die Temperatur des schnelleren Austausches extrapolieren zu können. Auf Grund der hohen natürlichen Linienbreite (0.4 - 0.5 Hz) in Lösungen der Verbindungen 4 in polaren Solventien sind Geschwindigkeitskonstanten $k < 10 \text{ s}^{-1}$ mit Fehlern bis zu

25 % behaftet. Im Bereich um den Koaleszenzpunkt sind zwar die Fehler aus der Linienformanalyse klein, hier müssen aber extrapolierte Parameter benutzt werden und außerdem tritt bei diesen Temperaturen bereits langsame Zersetzung einiger Substanzen ein, wodurch die konzentrationsabhängigen Geschwindigkeitskonstanten verfälscht werden. So würde Koaleszenz im Falle 4a erst bei etwa +120 °C erfolgen, während Messungen oberhalb +80 °C kaum mehr möglich sind. Deshalb mußte man mit der Doppelresonanz-Technik auf niedrigere Temperaturen übergehen.

5.1.2. Doppelresonanz

Sättigt man im System zweier austauschender Kerne (oder Kerngruppen) R^A und R^B den Kern R^B durch Einstrahlen eines Störfeldes H_2 der Frequenz ν_B , so kann man unmittelbar nach Einschalten von H_2 ein Absinken der Intensität des Signals A beobachten, da die Sättigung von B infolge des Austausches auf A übertragen wird. Statt ganz auf Null abzusinken, strebt die Intensität des Signals A einem Gleichgewichtswert zu, der vom Verhältnis der Austauschgeschwindigkeitskonstanten k_A und der longitudinalen Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten $1/T_{1A}$ bestimmt wird. Ich möchte hier die Forsén-Hoffmann-Gleichungen¹⁹⁵ durch eine kinetische Betrachtungsweise ableiten, um die Beziehungen zur Formalkinetik klar herauszustellen.

Bezeichnet man mit $A^\uparrow$ die Konzentration der Kernspins in Position A, die in Richtung des äußeren Magnetfeldes H_0 gequantelt sind, und mit $A^\downarrow$ die Konzentration der entgegengesetzt gerichteten, so ist deren Differenz $A^\uparrow - A^\downarrow$ der Magnetisierung M_z^A und somit der Höhe des Signals A proportional. Wie üblich wird nun angenommen, daß die Spin-Richtung beim Austausch unverändert bleibt und daß Austausch und Relaxation mit (pseudo)erster Reaktionsordnung verlaufen. Ohne Anwendung eines Störfeldes gilt dann das folgende kinetische Schema:



Mit den Konzentrationen $A_O^\uparrow$ und $A_O^\downarrow$ im thermischen Gleichgewicht kann man für die Konzentrationsänderung der beiden Spineinstellungen von A schreiben:

$$\frac{dA^\downarrow}{dt} = -k_A A^\downarrow + k_B B^\downarrow - \frac{1}{T_{1A}} (A^\downarrow - A_O^\downarrow) \quad (10)$$

$$\frac{dA^\uparrow}{dt} = -k_A A^\uparrow + k_B B^\uparrow - \frac{1}{T_{1A}} (A^\uparrow - A_O^\uparrow) \quad (11)$$

Durch Differenzbildung (11 - 10) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_Z^A(t) &\sim \frac{d}{dt} (A^\uparrow - A^\downarrow) \\ &= -k_A (A^\uparrow - A^\downarrow) + k_B (B^\uparrow - B^\downarrow) - \frac{1}{T_{1A}} [(A^\uparrow - A_O^\uparrow) - (A^\downarrow - A_O^\downarrow)] \end{aligned} \quad (12)$$

Der Gleichgewichtswert der Magnetisierung vor der H_2 -Einstrahlung ist $M_Z^A(0) \sim A_O^\uparrow - A_O^\downarrow$. Durch Einstrahlen von H_2 wird B gesättigt, d.h. $B^\uparrow = B^\downarrow$, und somit:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_Z^A(t) &= -k_A M_Z^A(t) - \frac{1}{T_{1A}} [M_Z^A(t) - M_Z^A(0)] \\ &= -\left(k_A + \frac{1}{T_{1A}}\right) M_Z^A(t) + \frac{1}{T_{1A}} M_Z^A(0) \end{aligned} \quad (13)$$

Die Magnetisierung erreicht nun den neuen Gleichgewichtswert $M_Z^A(\infty)$, wenn wieder $\frac{d}{dt} M_Z^A(t) = 0$ wird; aus (13) folgt dann (14):

$$\frac{M_Z^A(0) - M_Z^A(\infty)}{M_Z^A(\infty)} = k_A \cdot T_{1A} = \frac{k_A}{k_{\text{relax}}} = V \quad (14)$$

Das Verhältnis V von Austausch- (k_A) und Relaxationsgeschwindigkeitskonstante (k_{relax}) kann man also direkt aus der Aufzeichnung des Intensitätsabfalls von Signal A ablesen (Abb. 19).

Die zweite Bestimmungsgleichung für k_A und k_{relax} wird durch Separation der Variablen und Integration von Gleichung (13) erhalten:

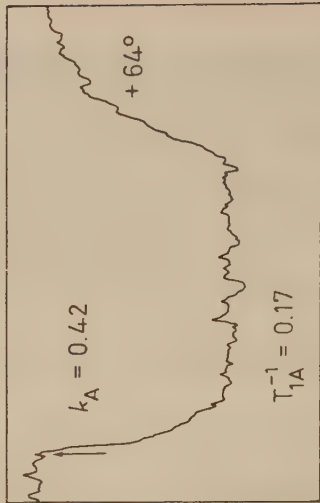
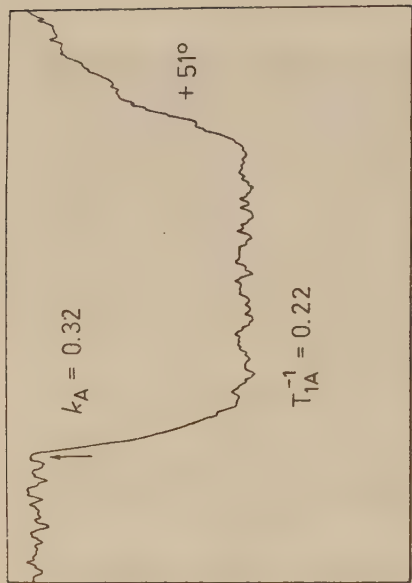
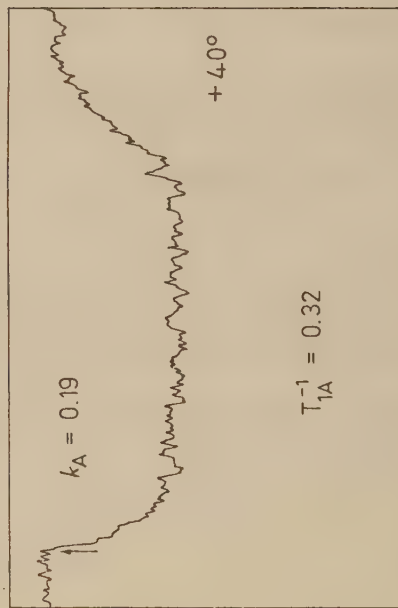
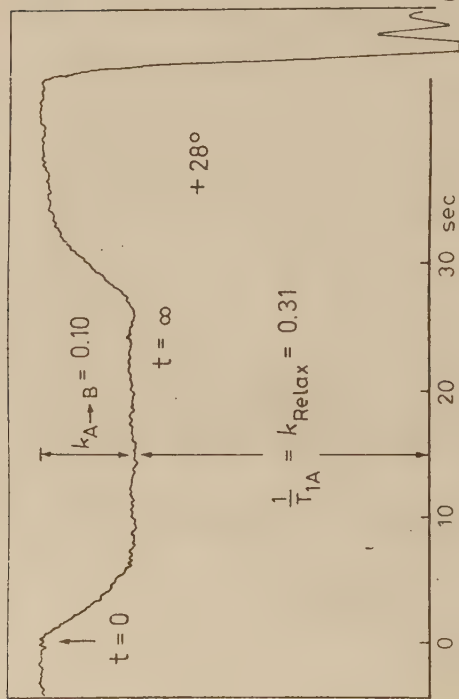


Abb. 19: Sättigungsübertragung auf Signal A bei Bestrahlung von Signal B für $[\beta\text{-D}_1]_4\text{a}$ in THF (s. Text)

$$M_Z^A(t) = M_Z^A(o) \left[\frac{k_A}{k_A + k_{\text{relax}}} e^{-(k_A + k_{\text{relax}}) \cdot t} + \frac{k_A}{k_A + k_{\text{relax}}} \right] \quad (15)$$

Subtraktion des Grenzfalles $M_Z^A(\infty)$ von Gleichung (15) und logarithmieren führt zu:

$$\log \frac{M_Z^A(t) - M_Z^A(\infty)}{M_Z^A(o)} = \log \frac{k_A}{k_A + k_{\text{relax}}} - \frac{1}{2.303} \cdot (k_A + k_{\text{relax}}) \cdot t \quad (16)$$

Trägt man also $\log \frac{M_Z^A(t) - M_Z^A(\infty)}{M_Z^A(o)}$ als Funktion der Zeit auf, so

erhält man aus der Steigung die Summe S der Austausch- und Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten, wie für die Annäherung an das Gleichgewicht zu erwarten ist¹⁹⁶ und schon aus Gleichung (13) hervorgeht:

$$\text{Steigung} = -(k_A + k_{\text{relax}})/2.303 = -S/2.303 \quad (17)$$

Zur experimentellen Durchführung der Messungen bringt man nach Anet und Bourn¹⁹⁷ die Feder eines externen Schreibers mit Papiervorschub genau auf die Spitze des Signals A (bzw. B). Nun wird das Störfeld H_2 ruckartig auf die Frequenz ν_B (ν_A) gebracht. Der zeitliche Abfall des Signals A (B), also $dM_Z^{A(B)}/dt$, wird über den externen Schreiber verfolgt. Hierbei ist wichtig, das Störfeld H_2 durch Frequenzumschaltung in Resonanz mit ν_B zu bringen, ohne die Bestrahlungsleistung zu ändern. Die Verfolgung des Intensitätsabfalls des bei höherem Feld erscheinenden Olefinsignals ist in THF oft nicht möglich, da durch Zersetzung des Lösungsmittels entstehendes Ethylen an derselben Stelle absorbiert. Um k_B und T_{1B} zu bestimmen, muß man also im deuterierten Lösungsmittel arbeiten.

Ist die Gleichgewichtsintensität nach genügend langer Zeit erreicht, fährt man mit dem externen Schreiber (Feld H_1) von Signal A herunter und erhält so die Grundlinie (Abb. 19). Wie Überprüfungen ergaben, gelingt es trotz scharfer Signale, während des ganzen Experimentes auf der Spitze des Signals A zu bleiben. $M_Z^A(o)$ und $M_Z^A(\infty)$ sind äußerst empfindlich gegen Homo-

genitätsschwankungen des Magnetfeldes H_0 ; daher ist der Wert V (Gleichung (14)) mit einem größeren Fehler behaftet als der Wert S , in dem Homogenitätsschwankungen in der graphischen Auswertung leicht eliminiert werden können.

Wertet man nun nach Gleichung (18) und (19) aus,

$$k_{\text{relax}} = \frac{1}{T_{1A}} = \frac{S}{1+V} \quad (18); \quad k_A = \frac{V}{1+V} \cdot S \quad (19);$$

so ergeben sich für k_A genauere Werte als für die longitudinale Relaxationszeit T_{1A} .

Wie aus dem Ansatz (13) für die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung M_z^A zu sehen ist, liefert diese Methode Geschwindigkeitskonstanten (pseudo)erster Ordnung. Hängt die formale Reaktionsgeschwindigkeit aber in Wirklichkeit von den Konzentration c in der n -ten Potenz ab, so gilt:

$$-\frac{dc}{dt} = k' \cdot c^n = k_\psi \cdot c \quad (20)$$

Als wahre Geschwindigkeitskonstante k' würde man also erhalten:

$$k' = \frac{k_\psi}{c^{n-1}} \quad (21)$$

Nur wenn die Isomerisierung mit erster Reaktionsordnung abläuft ($n=1$), ist k_ψ konzentrationsunabhängig.

Gleiche Überlegungen gelten für die mittels Linienformanalyse erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, da auch in diesem Fall für die Änderung der xy -Magnetisierung ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung angesetzt wird.

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurden dennoch die direkt erhaltenen k_ψ -Werte verwendet, da die Konzentrationen c an 4 nicht immer genau gemessen werden konnten. In die Aktivierungsenthalpie geht ein konstanter Fehlerfaktor der k_ψ -Werte gar nicht ein. Mit

$$\log k_\psi = \log k' + (n-1) \cdot \log c \quad (22)$$

$$\text{wird} \quad \Delta S_\psi^\ddagger = \Delta S^\ddagger + 2.3 R \cdot (n-1) \cdot \log c \quad (23)$$

Bei Konzentrationen um 0.5M weicht also $\Delta S^\ddagger$ kaum vom richti-

gen Wert $\Delta S^\ddagger$ ab; so beträgt die Abweichung mit den in Kap. 5.2. für n und c angegebenen Daten nur +0.1 bis +2.3 Clausius.

5.2. Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsordnung und Aktivierungsparameter der Z/E-Isomerisierung

Um die Geschwindigkeitskonstanten für die Lithiumverbindungen 4 über einen möglichst weiten Geschwindigkeits- und Temperaturbereich zu messen, habe ich häufig die beiden oben besprochenen Methoden nebeneinander angewendet. Die Doppelresonanzexperimente lassen sich dann am besten durchführen, wenn die Gruppen A und B nicht koppeln oder wenn eine vorhandene Kopplung so klein ist, daß sie im NMR-Spektrum unaufgelöst bleibt und mit Hilfe eines dritten Wechselfeldes gelöscht werden kann. Bei Doppelresonanz am vinylischen AB-Spektrum ($J_{AB} = 4$ bis 9 Hz) sind beispielsweise spin-tickling-Effekte zu befürchten, also Frequenz- und Intensitätsänderungen, die den zeitlichen Rückgang der Signale verfälschen würden. Ich bevorzugte daher die β -Deuteroverbindungen $[\beta-D_1]4$, deren Vinylprotonensignale auf Grund der nicht aufgelösten H-D-Kopplung (ca. 1 Hz) als verbreiterte Singulett erscheinen; durch Deuteriumbreitbandenkopplung lassen sie sich noch etwas verschärfen. Doppelresonanzmessungen ohne oder mit Deuteriumentkopplung lieferten jedoch identische Ergebnisse. Die zur Linienformanalyse verwendeten Spektren wurden teilweise ebenfalls unter Deuteriumentkopplung aufgenommen. Man erhielt so k_ψ -Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit denen der nicht deuterierten Substanzen waren. Die Meßgenauigkeit reichte also zur Erkennung eines kinetischen Isotopieeffekts, im Gegensatz zum Gleichgewichts-isotopieeffekt (Kap. 4.2.), nicht aus. In der Tat zeigt der unterste Teil der Abb. 20 am Beispiel eines Gemisches aus 4e und $[\beta-D_1]4e$, daß selbst im empfindlichen Bereich der Linienformanalyse Unterschiede nur schwer zu erkennen sind. Während für 4 die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion zwangsläufig gleich sind, unterscheiden sie sich für $[\beta-D_1]4$ wegen des Gleichgewichts-isotopieeffekts geringfügig. In diesen Fällen wurde der Mittelwert von k_A und k_B gebildet und zusammen mit den k_ψ -Werten von unmarkiertem 4 in die Arrheniusdiagramme eingetragen. Die Aktivierungsparameter nach Arrhenius und Eyring

berechnete ich mit Hilfe des Rechenprogramms ACTEN¹⁹⁸, das eine exakte Analyse der statistischen Fehler liefert; mögliche größere systematische Fehler kann das Programm nicht berücksichtigen. Die Fehler in den Temperaturmessungen wurden mit ± 1 °C eingesetzt, die Fehler in k_ψ im Fall der Doppelresonanzmessungen aus der Streuung mehrerer Einzelbestimmungen bei der jeweiligen Temperatur, im Fall der Linienformanalyse mit Hilfe gerade noch unterscheidbarer theoretischer Spektren ermittelt.

Die angegebenen Konzentrationen an 4 sowie an Zusätzen (HMPT oder TMEDA) erhielt ich mittels Integration der NMR-Spektren gegen eine geeichte Kapillare Chloracetonitril mit bekanntem Konzentrationsfaktor oder gegen die Lösungsmittelsignale. Der Gehalt an Lithiumbromid wurde in einigen ausgewählten Proben wie in Kap. 4.3. bestimmt.

5.2.1. Geschwindigkeitsmessungen in reinem THF

5.2.1.1. Bestimmung der Reaktionsordnung

Am Beispiel 4e in THF bei 88 °C sei die Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_ψ vorgeführt. Wie Abb. 20 zeigt, steigt k_ψ mit zunehmender Verdünnung deutlich an. Trägt man den Logarithmus von k_ψ gegen den Logarithmus der jeweiligen Konzentration auf, so sollte sich nach Gleichung (22) (S. 98) aus der Steigung der resultierenden Geraden die Reaktionsordnung ermitteln lassen. In der oberen Hälfte von Abb. 21 sind nicht die tatsächlich gemessenen Daten eingetragen, sondern aus der Arrhenius-Geraden entnommene Werte, um zufällige Irrtümer bei der willkürlich gewählten Temperatur zu eliminieren. Diese Werte entnahm ich den später folgenden Abb. 22 und 23 sowie den Tabellen 22 und 23. In gleicher Weise sind Daten der Arrhenius-Diagramme für 4a (Abb. 25 und Tabellen 17 bis 20) in der unteren Hälfte von Abb. 21 verwertet. Bei beiden Verbindungen ergibt sich somit über einen Konzentrationsbereich von 0.3 - 1.8 M als Steigung $n-1 = -0.5(\pm 0.2)$. Als Geschwindigkeitsgesetz folgt Gleichung (24) aus (20):

$$RG(Z,E) = k_\psi [\underline{4}] = k' \sqrt{[\underline{4}]} \quad (24)$$

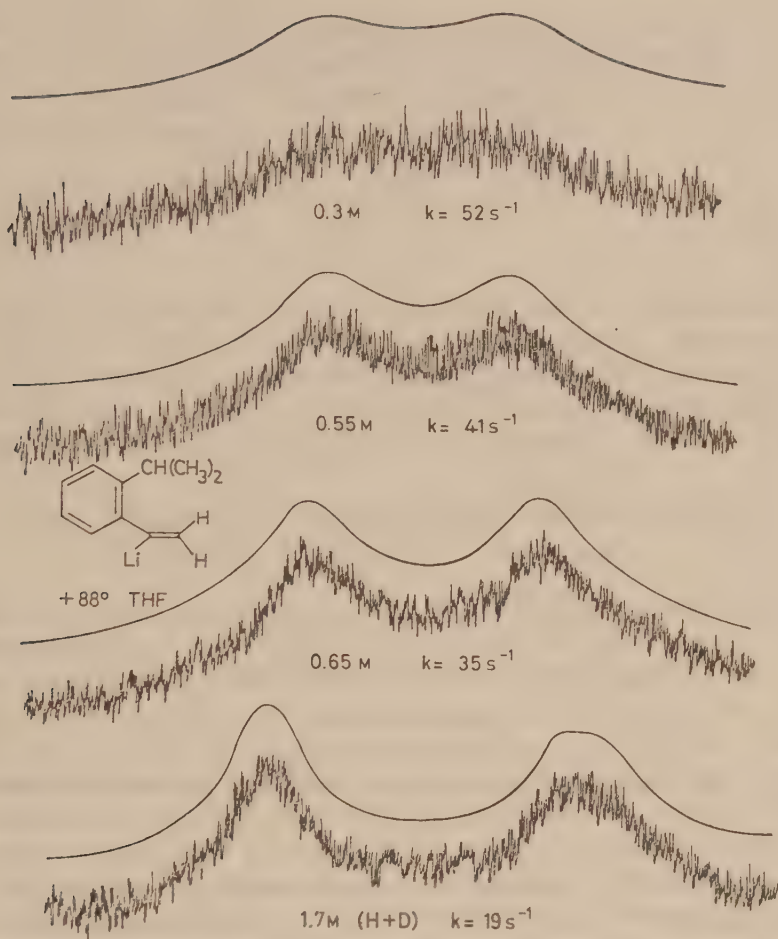


Abb. 20: Konzentrationsabhängigkeit der Z/E-Isomerisierung von 4e

Die gebrochene Reaktionsordnung von $1/2$ bedeutet, daß vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Dissoziationsvorgang erfolgt. Wenn die Lithiumverbindungen 4 tatsächlich als Dimere vorliegen, ist auf Dissoziation in Monomere zu schließen. Der Fehler in der Reaktionsordnung ist groß und darin begründet, daß k_ψ , außer von der Konzentration an 4, noch von der Konzentration an Lithiumbromid abhängt. Daher können nur Lösungen

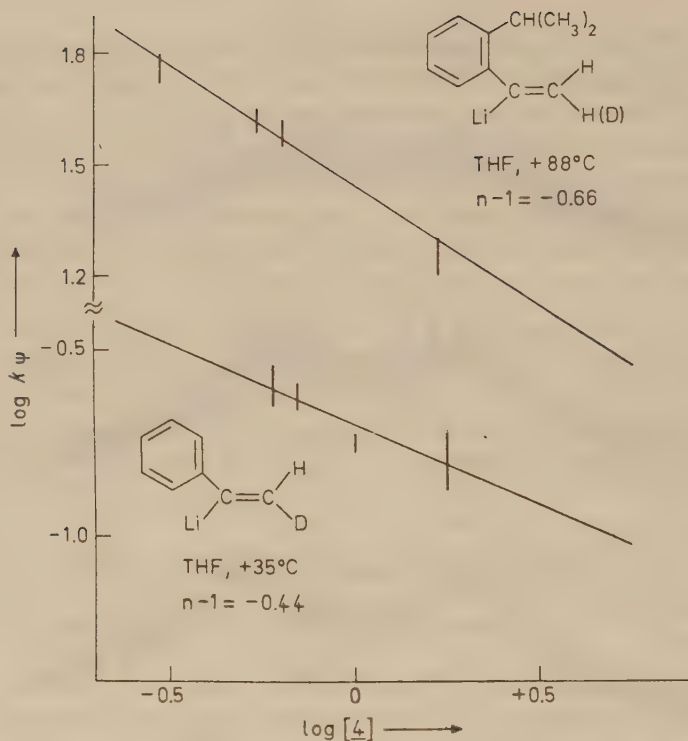
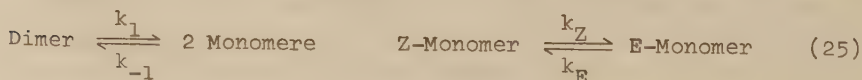


Abb. 21: Bestimmung der Reaktionsordnung n für 4a und 4e in THF

mit vergleichbarer LiBr-Konzentration zu derartigen Bestimmungen herangezogen werden. Da $n-1 = -0.66$ laut Abb. 21 ebenfalls möglich erscheint, einer Abhängigkeit $\sqrt[3]{[4]}$ entsprechend, hätte man auch auf die Dissoziation von Trimeren schließen können. Dissoziationen von noch höheren Aggregaten lassen sich kaum mehr unterscheiden. Weil kein Grund besteht, den Aggregationszustand von 4a und 4e als verschieden anzusehen, gelte als Bestwert $n = 0.5$. In Gleichung (25) ist das einfachste mechanistische Schema formuliert, das mit den Beobachtungen vereinbar ist:



Nimmt man nämlich an, daß das Dissoziationsgleichgewicht mobil ist ($k_{Z,E} \ll k_1$) und auf der Seite des Dimeren liegt ($k_{-1} \gg k_1$), so folgt als Geschwindigkeitsgleichung (26) (c ist die im NMR-Spektrum gemessene Formalkonzentration):

$$\begin{aligned} RG_{Z,E} &= k_{Z,E} [\text{Monomer}] = k_{Z,E} \sqrt{k_1/k_{-1}} \cdot \sqrt{[\text{Dimer}]} \\ &= k' \cdot \sqrt{[\text{Dimer}]} = k' \cdot \sqrt{c/2} \end{aligned} \quad (26)$$

In diesem groben Modell sind Feinheiten wie die Möglichkeit von Z/Z-, E/E- und Z/E-Dimeren nicht berücksichtigt. Auch die "echte" Geschwindigkeitskonstante k' ist also eine zusammengesetzte Größe, in die das Dissoziationsgleichgewicht eingeht. Ihre Diskussion sei zunächst noch verschoben.

5.2.1.2. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter des α -Lithiostyrols 4a

Die Tabellen 17-20 enthalten die Geschwindigkeitskonstanten k_ψ der Z/E-Isomerisierung und $1/T_1$ -Werte (Z und E) der Spin-Gitter-Relaxation nebst ihren experimentellen Fehlern (Δ). Auch in der verdünntesten noch meßbaren Lösung liegt k_ψ meist unter 1 s^{-1} , ist also nur durch die Doppelresonanztechnik gut meßbar. Trotzdem haben wir die Linienformen zur Überprüfung der angegebenen k_ψ -Werte berechnet und Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren gefunden, wenn als "natürliche" Linienbreite 0.5 - 0.9 Hz eingesetzt wurde. Gleichzeitig konnte dadurch der exakte Gleichgewichts isotopieeffekt ermittelt werden (s. Kap. 4.2.).

Die Werte der Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten $1/T_1$ sind, wie in Abschnitt 5.1.2. erwähnt, weniger vertrauenswürdig; $1/T_{1E}$ tendiert zu etwas größeren Beträgen als $1/T_{1Z}$. Die Aktivierungsenthalpien liegen bei etwa 8 kcal/mol, die Aktivierungsentropien bei -37 Clausius.

Tabelle 17: Temperaturabhängige Geschwindigkeitsdaten von $[\beta\text{-D}_1]4a$, 0.6 M in THF

Temperatur	k_ψ	Δk_ψ	$\frac{1}{T_{1Z}}$	$\Delta \frac{1}{T_1}$
[°C]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]
26.0	0.15	0.02	0.14	0.01
35.0	0.28	0.03	0.11	0.01
46.5	0.47	0.05	0.04	0.01
52.0	0.51	0.06	0.06	0.02
60.5	0.64	0.10	0.02 ^a	0.01
65.5	0.76	0.10	0.16	0.02
74.0	1.20	0.30	a) $\frac{1}{T_{1E}} = 0.02(1) \text{ s}^{-1}$	
79.0	1.90	0.50		
80.0	1.70	0.30		
E_A	log A	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	
[kcal/mol]		[kcal/mol]	[cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	
8.5 [±] 0.6	5.4 [±] 0.4	7.8 [±] 0.6	-35.9 [±] 1.9	

Tabelle 18: Temperaturabhängige Geschwindigkeitsdaten von $[\beta\text{-D}_1]4a$, 0.7 M in THF

Temperatur	k_ψ	Δk_ψ	$\frac{1}{T_{1Z}}$	$\frac{1}{T_{1E}}$	$\Delta \frac{1}{T_1}$
[°C]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]
26.5	0.16	0.01	0.18		0.01
41.0	0.29	0.02	0.16		0.01
46.5	0.40	0.01	0.17		0.01
53.0	0.48	0.04	0.14	0.15	0.02
57.5	0.63	0.04	0.13	0.09	0.01
65.0	0.70	0.03	0.14	0.08	0.02
69.5	0.90	0.10	0.18	0.08	0.02
E_A	log A	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$		
[kcal/mol]		[kcal/mol]	[cal mol ⁻¹ K ⁻¹]		
7.9 [±] 0.4	5.0 [±] 0.3	7.2 [±] 0.4	-38.0 [±] 1.4		

Tabelle 19: Temperaturabhängige Geschwindigkeitsdaten von $[\beta\text{-D}_1]4\text{a}$, 1.0 M in $[\text{D}_8]\text{THF}$

Temperatur	k_ψ	Δk_ψ	$\frac{1}{T_{1Z}}$	$\frac{1}{T_{1E}}$	$\Delta \frac{1}{T_1}$
[°C]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]
14.0	0.070	0.005	0.18	0.24	0.01
21.5	0.095	0.03	0.16	0.23	0.06
25.5	0.125	0.02	0.16	0.24	0.02
28.0	0.11	0.02	0.31	-	0.05
29.5	0.12	0.03	0.17	0.18	0.02
31.0	0.14	0.01	0.13	0.15	0.01
37.0	0.20	0.01	0.12	0.15	0.01
40.3	0.19	0.01	0.32	0.33	0.02
42.0	0.27	0.01	0.14	0.10	0.01
51.0	0.34	0.04	0.22	0.30	0.03
64.0	0.53	0.05	0.17	0.27	0.02
E_A	$\log A$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$		
[kcal/mol]		[kcal/mol]	[cal mol ⁻¹ K ⁻¹]		
8.0 [±] 0.5	4.9 [±] 0.4	7.4 [±] 0.5	-38.0 [±] 1.6		

Tabelle 20: Temperaturabhängige Geschwindigkeitsdaten von $[\beta\text{-D}_1]4\text{a}$, 1.8 M in THF

Temperatur	k_ψ	Δk_ψ	$\frac{1}{T_{1Z}}$	$\frac{1}{T_{1E}}$	$\Delta \frac{1}{T_1}$
[°C]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]
35.0	0.17	0.03	0.23	0.37	0.05
46.5	0.27	0.01	0.16	0.21	0.04
52.0	0.37	0.03	0.15	0.20	0.01
60.5	0.50	0.02	0.11	0.19	0.01
65.5	0.75	0.05	0.14	0.25	0.02
74.0	0.82	0.06	0.12	0.21	0.02
79.0	0.91	0.20	0.12	0.15	0.03
E_A	$\log A$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$		
[kcal/mol]		[kcal/mol]	[cal mol ⁻¹ K ⁻¹]		
9.4 [±] 0.8	5.9 [±] 0.5	8.7 [±] 0.8	-34.0 [±] 2.4		

5.2.1.3. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter von 2-Methyl- α -lithiostyrol 4c

4c war nicht in wünschenswerter Reinheit darstellbar; daher wurden nur einige orientierende Geschwindigkeitsmessungen unternommen. Die in Tabelle 21 angegebenen Konzentrationen sind ungenau. Da die hier allein benutzte Linienformalanalyse nur in einem schmalen Temperaturbereich zuverlässige Werte liefert, ist den Aktivierungsparametern weniger Vertrauen entgegenzubringen, als durch die relativ geringen statistischen Fehler suggeriert wird. Mit -14 bis -20 Clausius ist die Aktivierungsentropie aber deutlich weniger negativ als bei 4a. Es zeigt sich, daß 4c um etwa eine bis zwei Größenordnungen rascher isomerisiert als 4a.

Tabelle 21: Temperaturabhängige Geschwindigkeitsdaten eines Gemisches von 4c und $[\beta\text{-D}_1]\text{4c}$ in THF

Temperatur	0.4M <u>4c</u> ^a		0.5-0.6M <u>4c</u> ^b	
	k_p	Δk_p	k_p	Δk_p
[°C]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]
27.0	4.5	0.5	2.0	0.5
37.3	7.5	1.5	4.1	1.0
51.0	20.0	3.0	11.0	2.0
63.0	32.0	3.0	26.0	4.0
73.5	57.0	4.0	43.0	5.0
79.3			57.0	5.0
E_A [kcal/mol]	11.3 $\pm$ 0.4		13.7 $\pm$ 0.5	
log A	8.9 $\pm$ 0.2		10.2 $\pm$ 0.3	
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	10.6 $\pm$ 0.4		13.0 $\pm$ 0.5	
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	-20.1 $\pm$ 1.1		-13.8 $\pm$ 1.4	

a) ca. 0.1M LiBr;

b) ca. 0.14M LiBr.

5.2.1.4. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter von 2-Isopropyl- α -lithiostyrol 4e

Die Z/E-Isomerisierung des 2-Isopropyl- α -lithiostyrols 4e verläuft ähnlich der des 2-Methylderivats um etwa eine Größenordnung rascher als die von 4a. Durch die Daten in den Tabelle 22 und 23 wird die bereits besprochene Konzentrationsabhängigkeit belegt; da alle Proben aus Chargen stammten, die ähnlich viel Lithiumbromid enthielten, sind die vier Meßreihen gut vergleichbar. Obwohl die Arrhenius-Diagramme in Abb. 22 und 23 nur geringe Abweichungen anzeigen, halte ich die Aktivierungsparameter nicht für genügend zuverlässig, um daraus zu entnehmen, ob die Konzentrationsabhängigkeit ein Entropie- oder ein Enthalpieeffekt sein könnte. An der konzentriertesten Lösung (1.7 M in Tabelle 23) wurden Linienformanalyse und Doppelresonanz ausgeführt, sodaß sich die zuverlässigen Messungen über einen Bereich von 100 °C erstreckten. Abb. 23 zeigt die Arrhenius-Gerade. Die Aktivierungsenthalpie von 4e ist mit 10-11 kcal/mol höher, die Aktivierungsentropie mit -22 bis -26 Clausius deutlich weniger negativ als bei 4a.

Bei 4e war die differentiale Linienverbreiterung in THF unterhalb von Raumtemperatur am Signal des Protons H^C in der E-Position besonders deutlich zu beobachten (Kap. 4.4.3.). Laut Tabelle 23 sind $1/T_{1Z}$ und $1/T_{1E}$ praktisch gleich gering, doch liegen diese Werte an der oberen Grenze unserer Meßmöglichkeit und verdienen weniger Vertrauen.

Tabelle 22: Temperaturabhängige Geschwindigkeitsdaten von 4e in $[D_8]THF$

Temperatur [°C]	0.3 M <u>4e</u>		0.55 M <u>4e</u>	
	k_{ψ} [s ⁻¹]	Δk_{ψ} [s ⁻¹]	k_{ψ} [s ⁻¹]	Δk_{ψ} [s ⁻¹]
30.0	3.2	0.6	2.5	0.5
40.0	7.5	0.8	5.0	0.5
51.0	11.0	1.0	8.8	1.0
63.0	22.0	2.0	16.5	2.0
75.5	35.0	2.0	27.0	2.0
81.3	47.0	3.0	32.0	2.0
87.5	52.0	5.0	41.0	3.0
92.0	70.0	5.0	48.0	2.0

E_A [kcal/mol]	10.1 ± 0.4	10.0 ± 0.2
log A	7.9 ± 0.3	7.6 ± 0.2
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	9.5 ± 0.4	9.3 ± 0.2
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	-24.5 ± 1.1	-25.8 ± 0.7

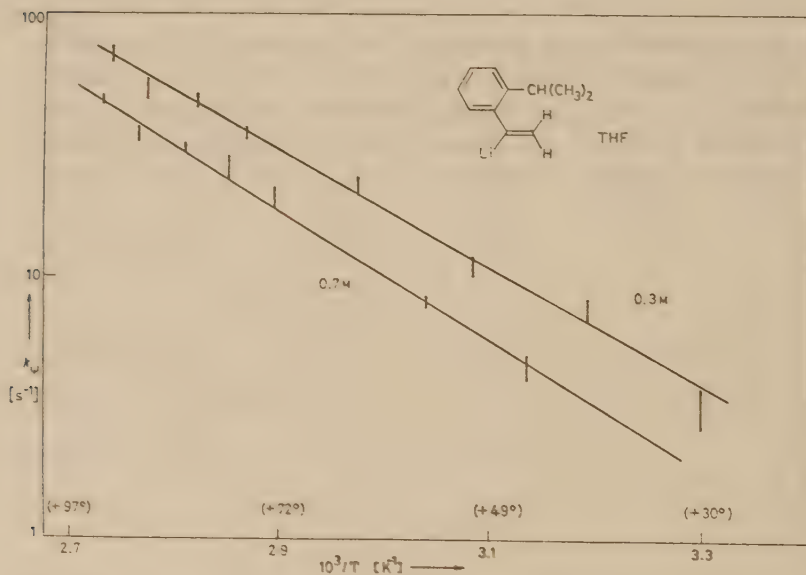


Abb. 22: Arrhenius-Diagramm von 4e in THF

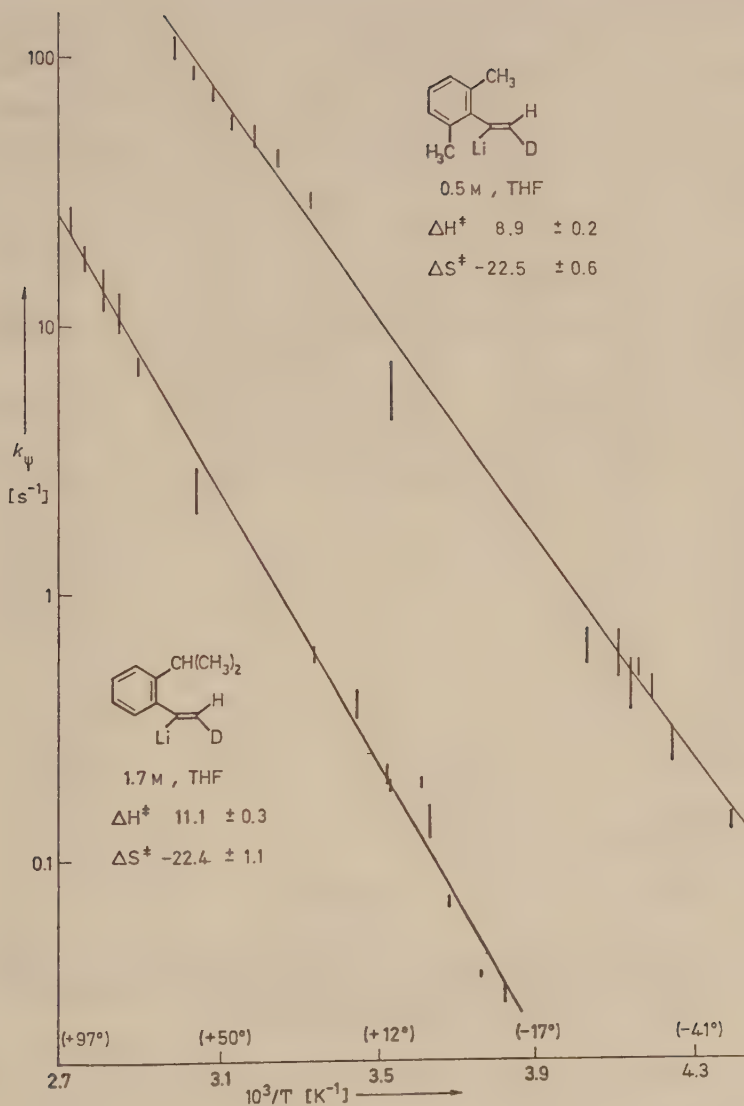


Abb. 23: Arrheniusdiagramme und Aktivierungsparameter für 0.5 M $[\beta\text{-D}_1]\underline{4d}$ und 1.7 M $\underline{4e}$ (Tabelle 23) in THF

Tabelle 23: Temperaturabhängige Geschwindigkeitsdaten von 4e in $[D_8]THF$

Temperatur	<u>4e</u> ^a , 1.7 M ^b					<u>4e</u> , 0.65 M ^b	
	k_{ψ}	Δk_{ψ}	$\frac{1}{T_{1Z}}$	$\frac{1}{T_{1E}}$	$\Delta \frac{1}{T_1}$	k_{ψ}	Δk_{ψ}
[°C]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]
-11.5	0.031	0.003	0.33	0.53	0.03		
-7.5	0.037	0.001	0.38	-	0.01		
-1.5	0.070	0.004	0.66	0.44	0.03		
2.3	0.140	0.02	0.61	0.51	0.05		
4.0	0.195	0.01	0.83	0.97	0.04		
10.0	0.190	0.01	0.78	0.45	0.04		
10.5	0.210	0.02	0.75	0.51	0.02		
17.0	0.390	0.05	0.72	0.65	0.15		
27.0	0.58	0.04	0.60	-	0.04		
45.7	-	-	-	-	-	4.5	0.5
55.8	2.5	0.5				8.0	0.5
72.1	7.2	0.5				20.0	2.0
77.5	11.5	2.0				26.0	3.0
82.8	14.0	2.5				31.0	1.5
88.5	18.0	2.0				35.0	2.5
93.0	25.0	3.0				47.0	2.0
E_A [kcal/mol]		11.7 $\pm$ 0.3				11.3 $\pm$ 0.4	
log A		8.3 $\pm$ 0.2				8.4 $\pm$ 0.2	
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]		11.1 $\pm$ 0.3				10.6 $\pm$ 0.4	
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]		-22.4 $\pm$ 1.1				-22.3 $\pm$ 1.1	

a) Gemisch aus 30% 4e und 70% $[\beta-D_1]4e$; b) ca. 0.2 M LiBr.

5.2.1.5. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter von α -Lithio-2,6-dimethylstyrol 4d

Aus dem öligen 4d lassen sich nur schwer Lösungen mit reproduzierbarer Geschwindigkeitskonstante herstellen. So zeigt Tabelle 24 beim Vergleich von Proben nahezu gleicher integrierter Konzentration, jedoch aus verschiedenen Chargen, Geschwindigkeitsunterschiede des Faktors zwei. Dennoch sind die Aktivierungsparameter sehr ähnlich. Ebenso verhält es sich mit den

Meßreihen der Tabelle 25. Die Abb. 24 vereinigt je ein Beispiel aus beiden Tabellen. Anhand dieser Versuche läßt sich also wegen der schlechten Reproduzierbarkeit keine Konzentrationsabhängigkeit ermitteln. Zur Sicherung der Aktivierungsparameter wurde eine Probe $[\beta\text{-D}_1]\text{4d}$ mit Linienformanalyse und Doppelresonanz gemessen (Tabelle 26). Das Arrhenius-Diagramm in Abb. 23 (obere Gerade) erstreckt sich über 100°C und liefert mit $\Delta S^\ddagger = -22.5$ Clausius fast denselben Wert wie 4e in der gleichen Abbildung.

Tabelle 24: Temperaturabhängige Geschwindigkeitsdaten von 4d in $[\text{D}_8]\text{THF}$

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Konzentration 0.5 M^a		Konzentration 0.44 M	
	k_ψ [s^{-1}]	Δk_ψ [s^{-1}]	k_ψ [s^{-1}]	Δk_ψ [s^{-1}]
23.5	6.0	1.0		
27.0	7.5	1.0		
34.5	13.5	2.0	30.0	2.0
40.0	20.0	2.0	38.0	4.0
45.7	26.0	4.0	50.0	5.0
50.8	33.5	5.0	65.0	7.0
55.8	42.0	4.0	88.5	5.0
61.0	54.0	5.0		
72.0	87.5	10.0		
E_A [kcal/mol]	10.9 ± 0.3		9.4 ± 0.2	
$\log A$	8.9 ± 0.2		8.1 ± 0.1	
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	10.3 ± 0.3		8.7 ± 0.2	
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$]	-20.0 ± 1.0		-23.5 ± 0.6	

a) ca. 0.4 M LiBr

Tabelle 25: Temperaturabhängige Geschwindigkeitsdaten von 4d in $[D_8]THF$

Temperatur [°C]	Konzentration 0.7 M ^a		Konzentration 0.8 M	
	k_ψ [s ⁻¹]	Δk_ψ [s ⁻¹]	k_ψ [s ⁻¹]	Δk_ψ [s ⁻¹]
-7.0	2.5	0.5		
+3.5	6.5	2.0		
13.3	8.0	1.0		
20.3	15.0	3.0	8.0	1.0
27.0	27.0	3.0	13.0	2.0
37.3	38.0	2.0	21.0	2.0
39.8	49.0	3.0	26.0	3.0
45.4	60.0	3.0	37.0	5.0
51.0	75.0	8.0	47.0	5.0
63.0	120.0	10.0	64.0	5.0
E_A [kcal/mol]	9.9 ± 0.4		9.5 ± 0.6	
log A	8.6 ± 0.3		8.0 ± 0.4	
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	9.3 ± 0.4		8.9 ± 0.6	
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	-21.4 ± 1.4		-23.9 ± 1.9	

a) $[\beta-D_1]4d$

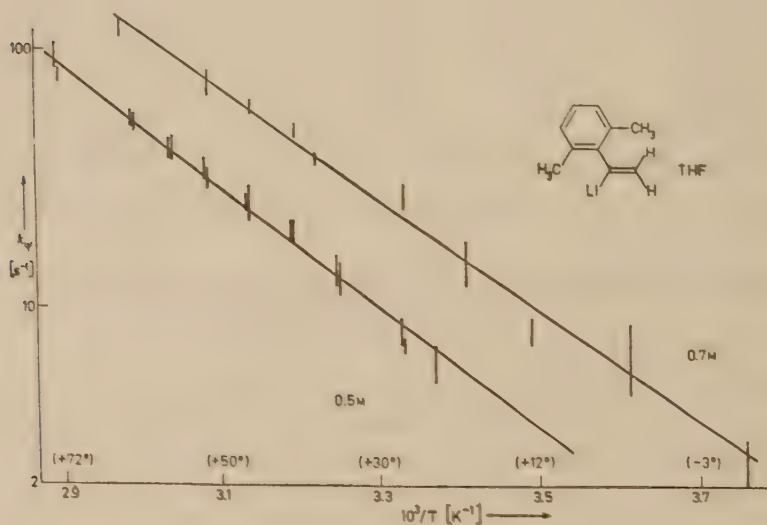


Abb. 24: Arrheniusdiagramm für 4d in THF

Tabelle 26: Temperaturabhängige Geschwindigkeitsdaten von $[\beta\text{-D}_1]\underline{4d}$, 0.5 M in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ^a

Temperatur	k_ψ	Δk_ψ	$\frac{1}{T_{1Z}}$	$\frac{1}{T_{1E}}$	$\Delta \frac{1}{T_1}$
[°C]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]
-45.5	0.14	0.01	0.77	0.59	0.10
-37.8	0.27	0.04	0.82	0.78	0.15
-35.0	0.44	0.05	0.68	0.88	0.18
-33.0	0.52	0.04	0.83	0.73	0.07
-32.0	0.46	0.10	0.61	0.86	0.17
-30.0	0.60	0.12	0.76	0.64	0.13
-25.3	0.64	0.10	0.66	0.59	0.09
+10.0	6.0	1.5			
+27.0	30.0	2.0			
+34.5	43.0	3.0			
+40.0	52.0	5.0			
+45.7	59.0	4.0			
+50.7	75.0	5.0			
+55.8	90.0	5.0			
+61.0	110.0	10.0			

E_A [kcal/mol] 9.5 ± 0.2

$\log A$ 8.3 ± 0.1

$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol] 9.0 ± 0.2

$\Delta S^\ddagger$ [cal mol⁻¹K⁻¹] -22.5 ± 0.6

a) ca. 0.5 M LiBr

5.2.1.6. Die Z/E-Isomerisierungsgeschwindigkeit weiterer Lithiumverbindungen 4 in THF

Technische oder andere Gründe verhinderten bei weiteren Vinyl-lithium-Derivaten 4 eine detaillierte kinetische Studie. Die folgenden Verbindungen wurden daher lediglich qualitativ untersucht und in einigen Fällen die Geschwindigkeitskonstante nur aus Koaleszenzmessungen ermittelt.

4-Methyl- α -lithiostyrol 4b zeigt auch bei +90 °C noch keine nennenswerte Linienverbreiterung im AB-Spektrum der vinylischen

Protonen; allerdings ist bei Raumtemperatur das Hochfelddublett etwas breiter als das bei tiefem Feld. k_ψ muß also kleiner als im unsubstituierten α -Lithiostyrol 4a sein. Eine umgekehrte Beschleunigung durch die elektronenanziehende p-Trifluormethylgruppe konnte ich nicht überprüfen, weil die Synthese der Lithiumverbindung 4f in der letzten Stufe scheiterte.

α -Lithio- β,β -dimethylstyrol 4g unterliegt in THF einer strukturellen Isomerisierung (siehe Kap. 7.), so daß man die Z/E-Isomerisierung nicht genau messen kann. Arbeitet man bei der Aufnahme eines Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektrums sehr rasch, so läßt sich aus der Linienverbreiterung der Methylsignale grob abschätzen, daß die Z/E-Isomerisierungsgeschwindigkeit etwa der von 4a gleicht.

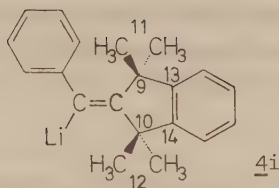
Die Isomerisierungsgeschwindigkeit von 1-Lithio-1,2-diphenyl-2-o-tolylothylen 4j kann in THF gar nicht bestimmt werden, da aus Pentan nur das (Z)-Isomer kristallin ausfällt. Löst man dieses Isomere in THF, so ist im ^1H -NMR-Spektrum keine Umlagerung zu sehen. Das Z/E-Gleichgewicht liegt nämlich weit auf der Seite des (Z)-Isomeren. Dieses Problem wird in Kap. 8. im Rahmen einer weiteren strukturellen Isomerisierung näher beschrieben.

Im symmetrischeren 1-Lithio-1-phenyl-2,2-di-o-tolylothylen 4k existiert ein solches Gleichgewichtsproblem nicht. Hier dient die Koaleszenz der beiden o-ständigen Methylgruppen zur Geschwindigkeitsbestimmung. Da jedoch die Shiftdifferenz $\delta\nu$ nur 3.4 Hz beträgt und sich Signale von Verunreinigungen störend auswirken, sind weder Doppelresonanzmessungen noch genaue Linienformanalysen möglich. Für die Geschwindigkeitskonstante k_c bei der Koaleszenztemperatur $T_c = -25^\circ\text{C}$ ($= 248\text{ K}$) erhält man mit

$$k_c = \frac{\pi \delta\nu}{\sqrt{2}} = 2.22 \delta\nu \quad (27)$$

$$k_{\psi, 248} = 7.4 \text{ s}^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta G_{248}^\ddagger = 13.4 \text{ kcal/mol.}$$

Auf ein interessantes Phänomen stieß ich schließlich beim 2-(Lithio-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan 4i. Bis herab zu -60°C sind alle vier Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum isochron.



Erst das ^{13}C -NMR-Spektrum enthüllt, daß auch 4i nicht rotationssymmetrisch ist. Beim Abkühlen von 4i in THF-Lösung beobachtet man nacheinander die Koaleszenz der Signale der Kohlenstoff-Sorten C^{11} - C^{12} , C^{13} - C^{14} und C^9 - C^{10} . Leider konnten nicht genügend Spektren aufgenommen werden, um alle drei Koaleszenzpunkte mit hoher Genauigkeit zu bestimmen; die Angabe der Aktivierungsparameter ist daher nicht möglich.

Tabelle 27: Koaleszenzpunkte T_c und Geschwindigkeitskonstanten k_ψ im ^{13}C -NMR-Spektrum von 4i in THF (22.63 MHz)

Koaleszierende Signale	T_c [K]	$\delta\nu$ [Hz]	k_ψ [s $^{-1}$]
$\text{C}^{11} - \text{C}^{12}$	225 ± 2	17.7	42
$\text{C}^{13} - \text{C}^{14}$	228 ± 2	22.5	50
$\text{C}^9 - \text{C}^{10}$	238 ± 2	76.5	170

Die Z/E-Isomerisierung aliphatisch substituierter Vinylolithium-Verbindungen ist um mehrere Größenordnungen langsamer als die α -arylsubstituierter Vinylolithium-Verbindungen. So sind, wie in der Einleitung bereits erwähnt, (Z)- und (E)-1-Lithiopropen 4p in siedendem Ether nach einer Stunde noch konfiguratив unverändert⁷. Auch in THF oder THF/HMPT-Gemischen (s. Kap. 5.3.) bleibt die Geschwindigkeit so niedrig, daß sie nicht einmal mit konventionellen Methoden zu verfolgen ist. Sterisch reines (Z)-1-Lithiopropen 4p eignet sich als Kontrollbeispiel, da sicherlich das (E)-Isomere stabiler wäre. Wir haben diese Verbindung nach Literaturangaben hergestellt und durch Simulation des ^1H -NMR-Spektrums bewiesen, daß sie keine Spur des (E)-Isomeren enthielt. In THF zersetzt sich 4p bei Raumtemperatur je-

doch innerhalb ein bis zwei Stunden vollständig. Carboxyliert man noch vor der vollständigen Fersetzung, so lassen sich neben viel (Z)-Crotonsäure auch Spuren (E)-Crotonsäure nachweisen. Die Halbwertszeit der Z/E-Isomerisierung ist danach weit größer als 1 - 2 Stunden.

5.3. Vergleich der Z/E-Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten der Verbindungen 4

Die relativ genauen Temperaturkoeffizienten der k_T -Werte einiger Lithiumverbindungen (4a, 4d, 4e) eröffnen die Gelegenheit eines Geschwindigkeitsvergleichs mit den rasch topomerisierenden Verbindungen 4i und 4k. In Tabelle 28 wurde für typische Konzentrationen (0.5 - 1.8 M) auf Temperaturen extrapoliert, bei denen NMR-Koaleszenzen die Angabe der k_T -Werte von 4i und 4k ermöglichten. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten in der letzten Zeile unterscheiden sich für 4a und 4e kaum. Parallel mit der zunehmenden Orthogonalität von Aryl- und Vinylgruppe in 4d, 4i und 4k, auf die man aus den NMR-Verschiebungsdifferenzen schließen konnte, wächst auch k_T . Da 4i und 4k aber bereits die gleiche maximale Verschiebung des p-Wasserstoffs gezeigt hatten und dennoch 4i noch 30mal rascher topomerisiert als 4k, müssen noch andere Faktoren in k_T eingehen. In 4i fördert der elektronenschiebende Einfluß des 3,3-Dialkylsubstituenten eine Ionisation der Lithiumverbindung sicher nicht. Eher könnte der Grundzustand infolge der starken sterischen Wechselwirkungen stärker destabilisiert sein als der Übergangszustand. Schon der Gleichgewichts isotopieeffekt in 4a, 4c, 4d und 4e (Kap. 4.2.) hatte nahegelegt, daß der Energieinhalt dieser Verbindungen von sterischen Wechselwirkungen abhängt. Beschreibt man k_{rel} in Tabelle 28 phänomenologisch als sterische Beschleunigung, so ergibt sich der eindrucksvolle Faktor von 30000:1. In der Literatur existiert ein bereits erwähntes (Kap. 4.3.) ähnliches Beispiel¹⁰⁸: Infolge sterischer Behinderung ist Menthyllithium weniger hoch aggregiert als andere Alkylithium-Verbindungen und entfaltet gleichzeitig eine extrem hohe Reaktivität. Außergewöhnlich reaktiv ist das vermutlich monomere (Kap. 4.3.) 4i nicht nur bei der Topomerisierung, sondern auch bei einer chemischen Reaktion (Kap. 7.).

Tabelle 28: RG-Konstanten k_{ψ} [s^{-1}] der Topomerisierung bzw. Z/E-Isomerisierung in THF

k_{ψ} [s^{-1}] (Temp. °C)	α -Arylvinyllithium-Derivate <u>4</u>				
	<u>4a</u>	<u>4e</u>	<u>4d</u>	<u>4k</u>	<u>4i</u>
k_{ψ} (+27)	0.12	0.64	24.5		
k_{ψ} (-25)	0.0072	0.015	0.86	7.4	
k_{ψ} (-45)	0.0017	0.002	0.16		50
k_{rel}	$\equiv 1$	ca. 2	ca. 100	ca. 1000	ca. 30000

5.4. Der Einfluß von Lösungsmittel und Donorzusätzen auf die Geschwindigkeit der Z/E-Isomerisierung

Die Geschwindigkeit der Z/E-Isomerisierung der Verbindungen 4 ist durch die Wahl des Lösungsmittels oder durch Donorzusätze stark beeinflussbar; sie wird bei besserer Solvation von 4 laut Tabelle 29 erheblich beschleunigt.

Tabelle 29: Z/E-Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten von 4a bei 27 °C in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Donorzusätzen

Lösungs- mittel	Pentan	Pentan + 10% Ether	Ether	Ether + 10% TMEDA
k_{ψ} [s^{-1}]	$< 10^{-6}$	$ca. 10^{-5} - 10^{-4}$	$10^{-4} - 10^{-3}$	$ca. 0.05$
Lösungs- mittel	TMEDA	THF	THF + 10-20% TMEDA	THF + 10-20% HMPT
k_{ψ} [s^{-1}]	0.07	0.12	0.13	$10^2 - 10^3$

4a löst sich nicht in Pentan, so daß die konfigurative Stabilität nicht direkt feststellbar ist. Nach der Darstellung in Pentan im Verlauf einiger Stunden bei Raumtemperatur auskristallisierendes $[\beta-D_1]$ 4a zeigt jedoch, wie man durch Deuterolyse feststellen kann, noch das unveränderte Z/E-Verhältnis des α -Bromstyrols $[\beta-D_1]$ 17a. Mit ein bis zwei Äquivalenten Ether läßt sich 4a in Pentan lösen; bei ca. 0 °C ist dann erst nach

einigen Stunden das Z/E-Gleichgewicht erreicht. In reinem Ether isomerisiert [β -D₁]4a schon so schnell, daß sich das Z/E-Gleichgewicht bereits während des Lösens einstellt. Allerdings ist k_{ψ} hier bis ca. +50 °C für Doppelresonanzmessungen zu klein, der in Tabelle 29 angegebene Wert ist also abgeschätzt. Panek und Mitarb.¹⁵ untersuchten am 1-Lithio-1-phenyl-1-buten in Hexan die Abhängigkeit der Z/E-Isomerisierungsgeschwindigkeit von verschiedenen Donorzusätzen und fanden bei Zusatz von 5-10 Äquivalenten Donor angeblich $k_{\text{TMEDA}} > k_{\text{THF}}$. Für 4a gilt jedoch, allerdings im reinen Lösungsmittel, zweifelsfrei $k_{\text{THF}} > k_{\text{TMEDA}}$ (vgl. Tabelle 17-20 und 30). TMEDA sollte stabilere Solvate als THF bilden¹³¹, also den Grundzustand stabilisieren. Selbst dies ist aber bei 4a fraglich, wie der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der aromatischen Protonen in THF, TMEDA und THF/TMEDA-Gemischen verschiedener Zusammensetzung zeigte. Ich stellte nämlich fest, daß das Spektrum in Solvensgemischen nahezu identisch dem THF-Spektrum ist und sich vom TMEDA-Spektrum unterscheidet (vgl. Abb. 10, 11 mit 12, 13). Dagegen wird in Ether schon durch Zusatz von 1-2 Äquivalenten TMEDA ein "TMEDA-Spektrum" erzeugt (Abb. 10, 11). Auch auf den k_{ψ} -Wert in THF hat der TMEDA-Zusatz kaum Einfluß (Tabelle 31). Eine sehr hohe Beschleunigung der Z/E-Isomerisierung wird in THF durch Zusatz von HMPT erreicht (Abb. 25). Hier hängt die Geschwindigkeit einerseits von der Totalkonzentration an HMPT, andererseits bei gleicher [HMPT] vom molaren Verhältnis 4a/HMPT ab, wenn man HMPT nicht in großem Überschuß über 4a einsetzt.

Wie der Vergleich der Tabellen 32 und 34 zeigt, verringert die Anwesenheit größerer Mengen Lithiumbromid die Geschwindigkeitskonstanten. Sicherlich bindet LiBr einen Teil des HMPT und macht es kinetisch weniger wirksam. Da α -Arylvinyllithium 4 nicht völlig salzfrei erhalten werden konnte, hätten kinetische Messungen in reinem HMPT Abhilfe verschaffen können. In diesem Lösungsmittel zersetzt sich 4a jedoch augenblicklich; auch in THF/HMPT-Gemischen kann man nicht auf Raumtemperatur erwärmen, ohne rasche Zersetzung zu riskieren. So mußte man sich schon in der 1.9 molaren Lösung von HMPT in THF (Tabelle 33) auf den Bereich unterhalb -21 °C beschränken; laut Abb. 25

Tabelle 30: Geschwindigkeitsdaten und Aktivierungsparameter von $[\beta\text{-D}_1]4\text{a}$ (0.91 M) in TMEDA

Temperatur	k_ψ	Δk_ψ	$\frac{1}{T_{1Z}}$	$\frac{1}{T_{1E}}$	$\Delta \frac{1}{T_1}$
[°C]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]
35.5	0.14	0.03	0.27	0.49	0.12
46.5	0.18	0.03	0.23	0.29	0.05
53.0	0.30	0.01	0.17	0.29	0.01
56.0	0.32	0.02	0.17	0.21	0.01
57.5	0.37	0.02	0.22	0.24	0.01
65.0	0.54	0.03	0.20	0.22	0.01
69.5	0.65	0.08	0.24	0.20	0.02
E_A	$\log A$		$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	
[kcal/mol]			[kcal/mol]	[cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	
10.5 $\pm$ 0.8	6.5 $\pm$ 0.5		9.9 $\pm$ 0.7	-30.8 $\pm$ 2.3	

ist hier die Spitzengeschwindigkeit mindestens 10000mal so groß wie ohne HMPT. Außerdem erkennt man deutlich, daß mit dem HMPT-Zusatz die Steigung der Arrheniusgeraden, also die Aktivierungsenthalpie, abgesunken ist. Daneben ist für die höheren k_ψ -Werte eine Absenkung der Aktivierungsentropie auf -20 bis -30 Clausius verantwortlich.

Erniedrigt man den Überschuß des HMPT über 4a (Tabelle 35), so fallen die k_ψ -Werte, liegen aber noch immer viel höher als in reinem THF (Abb. 25). Auch mit stöchiometrischen Mengen HMPT (und LiBr, Tabelle 36) und mit noch geringerer HMPT-Konzentration beträgt der Geschwindigkeitsfaktor noch rund 100. Wie es scheint, nähert sich die Aktivierungsentropie in diesen Fällen dem Wert für reines THF; allerdings ist dies mit Vorbehalt zu betrachten, da nur Linienformanalysen vorgenommen werden konnten und die Zahl der Meßpunkte wegen baldiger Zersetzung gering war. Als Beispiel für die Qualität der Spektren sei die Abbildung 26 gezeigt.

Tabelle 31: Temperaturabhängige Geschwindigkeitsdaten von 4a im Gemisch THF/TMEDA, 0.7 und 1.1 M $[\beta\text{-D}_1]\text{4a}$, 2.5 M TMEDA (Werte aus 2 Meßreihen verschiedener Konzentration an 4a)

Temperatur	k_ψ	Δk_ψ	$\frac{1}{T_{1Z}}$	$\frac{1}{T_{1E}}$	$\Delta \frac{1}{T_1}$
[°C]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]
26.0	0.10	0.01	0.20	-	0.02
35.0	0.19	0.01	0.16	-	0.01
35.5	0.20	0.02	0.16	0.22	0.01
41.0	0.24	0.05	0.18	0.17	0.04
46.5	0.30	0.02	0.17	0.16	0.02
52.0	0.41	0.03	0.09	0.12	0.01
53.0	0.33	0.03	0.12	-	0.01
58.0	0.45	0.02	0.13	-	0.01
60.5	0.53	0.06	0.03	0.11	0.01
65.0	0.58	0.03	0.16	-	0.01
65.5	0.59	0.08	0.05	0.06	0.01
70.0	0.75	0.04	0.19	-	0.01
74.0	0.71	0.04	0.07	0.08	0.004
79.0	0.90	0.10	0.10	-	0.01
E_A	$\log A$		$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	
[kcal/mol]			[kcal/mol]	[cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	
7.9 $\pm$ 0.3	4.9 $\pm$ 0.2		7.3 $\pm$ 0.3	-38.4 $\pm$ 1.0	

Tabelle 32: Geschwindigkeitskonstanten k_ψ und Aktivierungsparameter von 4a in THF/HMPT; 0.28 M 4a, 0.6 M HMPT, ca. 0.1 M LiBr

Temperatur [°C]	-63.5	-27.0	-17.0
k_ψ [s ⁻¹]	13.0	230.0	250.0
Δk_ψ [s ⁻¹]	2.0	30.0	50.0
E_A [kcal/mol]		7.4 $\pm$ 1.1	
$\log A$		8.9 $\pm$ 1.0	
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]		7.0 $\pm$ 1.1	
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]		-19.5 $\pm$ 5.0	

Tabelle 33: Geschwindigkeitskonstanter k_ψ und Aktivierungsparameter von 4a in THF/HMPT; 0.28 M 4a, 1.9 M HMPT

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-56.0	-38.0	-21.0
k_ψ [s^{-1}]	70.0	300.0	500.0
Δk_ψ [s^{-1}]	10.0	30.0	50.0
E_A [kcal/mol]		5.9 ± 1.5	
log A		7.9 ± 1.4	
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]		5.4 ± 1.5	
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$]		-24.1 ± 6.3	

Tabelle 34: Geschwindigkeitskonstanter k_ψ und Aktivierungsparameter von 4a in THF/HMPT; 0.35 M 4a, 0.94 M HMPT, ca. 0.4 M LiBr

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-29.0	-15.0	+28.0
k_ψ [s^{-1}]	55.0	110.0	450.0
Δk_ψ [s^{-1}]	5.0	10.0	50.0
E_A [kcal/mol]		5.3 ± 0.3	
log A		6.5 ± 0.2	
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]		4.8 ± 0.3	
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$]		-30.4 ± 1.1	

Tabelle 35: Geschwindigkeitskonstanter k_ψ und Aktivierungsparameter von 4a in THF/HMPT; Werte aus zwei Parallelmessungen mit 4a (k_ψ^H) und [$\beta\text{-D}_1$]4a (k_ψ^D), 0.6 M 4a bzw. [$\beta\text{-D}_1$]4a, 1.1 M HMPT, ca. 0.7 M LiBr

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-21.0	-11.5	-3.5	+7.0	+17.0	+28.5
k_ψ^H [s^{-1}]	13.5	23.0	36.0	63.0	85.0	120.0
k_ψ^D [s^{-1}]	13.0	20.0	37.0	58.0	75.0	105.0
Δk_ψ [s^{-1}]	1.5	1.5	3.0	5.0	9.0	20.0
E_A [kcal/mol]			6.8 ± 0.3			
log A			7.1 ± 0.3			
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]			6.3 ± 0.3			
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$]			-28.0 ± 1.2			

Tabelle 36: Geschwindigkeitskonstanten k_ψ und Aktivierungsparameter von 4a in THF/HMPT; Werte aus zwei Parallelmessungen mit 4a (k_ψ^H) und $[\beta-D_1]$ 4a (k_ψ^D), 1.0M 4a bzw. $[\beta-D_1]$ 4a, 1.0M HMPT, ca. 0.8M LiBr

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-18.0	-7.0	+6.0	+20.0	+32.0
k_ψ^H [s^{-1}]	-	4.5	11.0	15.0	22
k_ψ^D [s^{-1}]	4.5	7.5	12.0	15.5	22
Δk_ψ [s^{-1}]	1.5	1.0	2.0	2.0	3.0
E_A [kcal/mol]			4.8 ± 0.4		
log A			4.8 ± 0.3		
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]			4.3 ± 0.4		
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$]			-38.4 ± 1.5		

Tabelle 37: Geschwindigkeitskonstanten k_ψ und Aktivierungsparameter von 4a in THF/HMPT; 0.81M 4a, 0.47M HMPT, ca. 0.13M LiBr

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	-15.0	+28.0	+39.5
k_ψ [s^{-1}]	7.5	26.0	30.0
Δk_ψ [s^{-1}]	0.5	3.0	3.0
E_A [kcal/mol]		4.2 ± 0.3	
log A		4.4 ± 0.2	
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]		3.6 ± 0.3	
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$]		-40.2 ± 1.0	

Variiert man bei nahezu gleichbleibender Konzentration an 4a und damit auch konstanter Konzentration an Lithiumbromid die HMPT-Konzentration, so bleibt der störende Einfluß des LiBr konstant und man kann versuchen, k_ψ als Funktion der HMPT-Konzentration zu erhalten. Ich habe bei der willkürlich gewählten Vergleichstemperatur -17°C k_ψ -Werte aus den Arrheniusdiagrammen entnommen und ihre Logarithmen in Abb. 27 gegen die der HMPT-Konzentration aufgetragen. Mit der unteren Geraden sind Werte aus den Tabellen 33 und 34 und zwei Einzelmessungen zusammengefaßt; die Werte der oberen Geraden kommen mit Ausnahme eines Wertes (Tabelle 32) aus Einzelmessungen bei -17°C , die nicht in den Tabellen erscheinen. Die beiden Meßgruppen wurden mit zwei verschiedenen Geraden korreliert, weil sie aus zwei

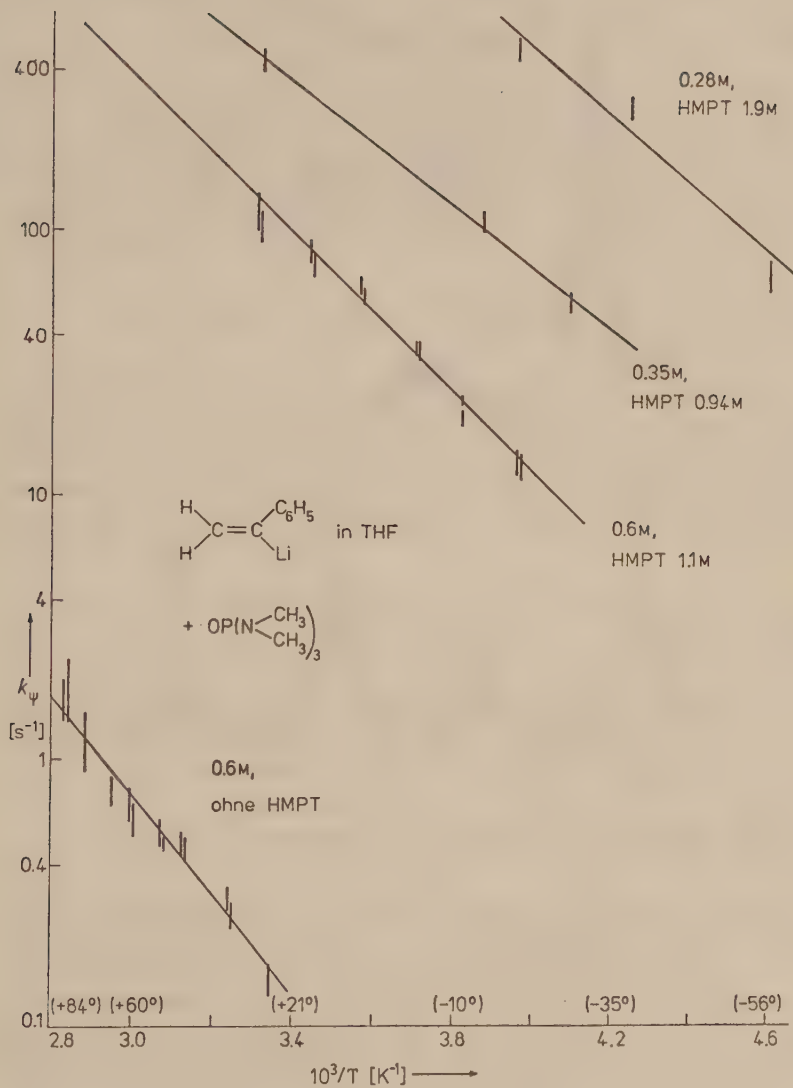


Abb. 25: Arrheniusdiagramm von 4a in THF und THF/HMPT

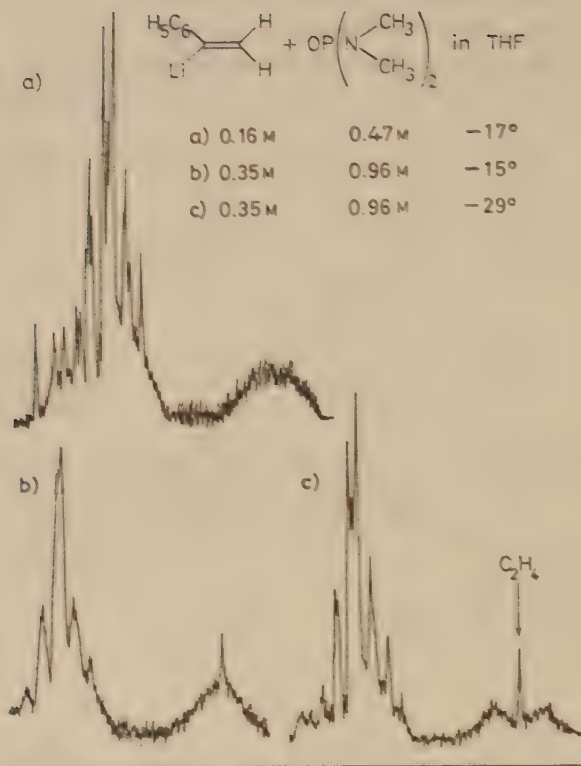
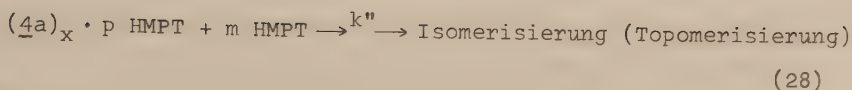


Abb. 26: ^1H -NMR-Spektrum von 4a in THF/HMPT

verschiedenen Chargen erhalten wurden; nur innerhalb der Meßgruppen sind die Randbedingungen (z.B. LiBr) also vergleichbar.

Zur quantitativen Beschreibung kann folgender Ansatz gemacht werden. Wenn der Grundzustand mit dem Aggregationsgrad x durch p Moleküle HMPT solvatisiert ist, so können auf dem Wege zum Übergangszustand der E/Z -Isomerisierung zusätzlich m Moleküle HMPT gebunden werden; k^* in Gleichung (28) ist die Bruttogeschwindigkeitskonstante der HMPT-katalysierten Isomerisierung (die unkatalysierte ist dagegen verschwindend klein).



Zweifelloos wird auch hier ein Dissoziationsschritt beteiligt sein, beispielsweise in x Monomere; dieser Effekt ist, wie bereits früher besprochen, auf Grund seines nur schwachen kinetischen Einflusses schwer nachweisbar. Analog der Ableitung in Kap. 5.2.1. erhält man dann für k_ψ als beobachtete RG-Konstante pseudoerster Ordnung:

$$k_\psi = k'' \cdot [(\underline{4a})_x \cdot p \text{ HMPT}]^{\frac{1}{x}-1} \cdot [\text{HMPT}]^m \quad (29)$$

Die Schwierigkeit bei der Auswertung ist darin begründet, daß nur die Gesamtkonzentration an HMPT bekannt ist, nicht aber der an 4a gebundene Anteil p . Bei kleiner HMPT-Konzentration weichen die Meßpunkte in Abb. 27 daher von den Geraden nach unten ab; in Kenntnis der Korrektur p wären sie auf der Abszisse weiter links zu legen.

Im $\log k / \log [\text{HMPT}]$ -Diagramm ist die Steigung laut Gleichung (29) gleich m , wenn man die HMPT-Einwaage unter Vernachlässigung des gebundenen Anteils einsetzt. Aus Abb. 27 geht hervor, daß $m = \text{ca. } 2.5$ Moleküle HMPT im Ablauf der Z/E-Isomerisierung zusätzlich gebunden werden sollten. Dieser Wert m ist mit hoher Ungenauigkeit behaftet, da die HMPT-Konzentrationen zu klein sind, um die störende Wirkung des Lithiumbromids tatsächlich zu vernachlässigen. Mit höheren HMPT-Konzentrationen kann man jedoch wegen der bereits besprochenen Instabilität nicht arbeiten; außerdem tritt dann Koaleszenz der beiden Vinylprotonensignale von 4a schon bei sehr tiefer Temperatur ein, wo wegen hoher Viskosität keine brauchbaren Spektren mehr erhalten werden. Zugleich wird es unmöglich, die für Linienformanalysen benötigten Shiftdifferenzen der beiden Signale zu ermitteln. Eine andere Möglichkeit, die Störung durch LiBr möglichst gering zu halten, ist das Arbeiten bei sehr niedrigen Konzentrationen an 4a, da über dessen Einwaage ja etwas LiBr eingeschleppt wird. In diesem Fall setzt das Signal-Rausch-Verhältnis des NMR-Geräts sehr bald eine untere Grenze.

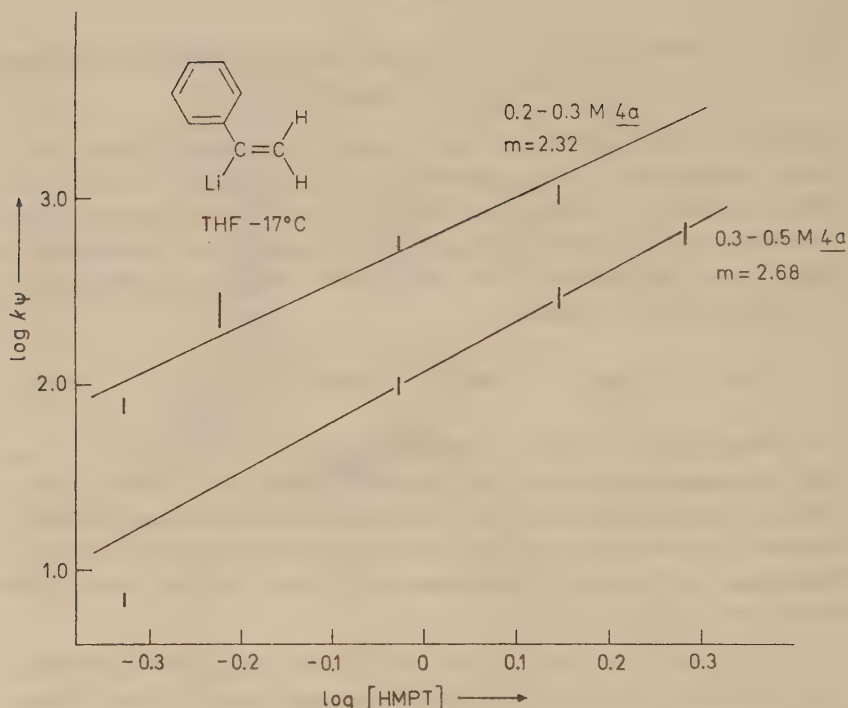


Abb. 27: Abhängigkeit der RG-Konstanten k_ψ von der Konzentration an Tris(dimethylamino)-phosphinoxid in THF (Steigung m) bei -17 °C und zwei verschiedenen Chargen 4a.

Zur Berechnung der Aktivierungsparameter wurden, wie für die Messungen in reinem THF, die k_ψ -Werte verwendet, ohne die verschiedenen hohen Konzentrationen an 4a und HMPT zu berücksichtigen. Nach der Eyring-Gleichung ergeben sich folgende Abweichungen der Aktivierungsentropie $\Delta S_\psi^\ddagger$ in den Tabellen gegenüber dem "echten" Wert $\Delta S^\ddagger$.

$$\Delta S_\psi^\ddagger - \Delta S^\ddagger = 4.57 \cdot \left(\frac{1}{x} - 1\right) \cdot \log \frac{[4a]}{x} + 4.57 m \log [\text{HMPT}] \quad (30)$$

Der Fehler, der auf den ersten Summanden der Gleichung (30) zurückzuführen ist, beträgt, wie in reinem THF mit $x=2$ bereits abgeleitet (Kap. 5.1.), +0.1 bis +2.3 Clausius, während der auf die HMPT-Konzentration zurückzuführende Fehler sich mit

[HMPT]=0.47 bis 1.9 M und $m=2.5$ zu -3.7 (bei kleinen [HMPT]) bis $+3.2$ (bei großen [HMPT]) Clausius ergibt. Es hat also wenig Sinn, mit Hilfe wahrer Geschwindigkeitskonstanten k "echte" Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ zu ermitteln, da weder x noch m oder die Konzentration an freiem HMPT hinreichend genau bekannt sind und die Korrekturen nur bescheiden gegenüber weiteren Fehlerquellen wären. Alle Aktivierungsparameter von 4a sind im THF/HMPT-Gemisch nämlich schon deswegen größeren Fehlern als in THF unterworfen, weil nahezu parallel mit der Steigerung der Geschwindigkeit eine Steigerung der Zersetzlichkeit zu beobachten ist und bei tiefen Temperaturen die hohe natürliche Linienbreite der viskosen Lösungen die Linienformanalysen ungenau macht. Sehr gut sieht man dies an den mit 4a und $[\beta-D_1]$ 4a parallel durchgeführten Meßreihen (Tabelle 34 und 35). Schon die Verlängerung der Meßdauer um wenige Minuten bei "höheren" Temperaturen kann so viel Zersetzung bewirken, daß die resultierende Geschwindigkeitskonstante k_w um einiges verfälscht ist.

Die Solvensabhängigkeit der Z/E-Isomerisierungsgeschwindigkeit wurde nur an der Verbindung 4a genau untersucht, denn in diesem Fall liegt die Geschwindigkeit in allen polaren Lösungsmitteln (und Gemischen) im meßbaren Bereich. Anhand einiger qualitativer Stichproben mit 4e kann jedoch geschlossen werden, daß für die übrigen α -Arylvinyllithium-Verbindungen ähnliche Lösungsmittelabhängigkeiten gelten. Bei $[\beta-D_1]$ 4d mit ortho-Disubstitution im α -Arylrest ist die Z/E-Isomerisierung schon in Hexan rasch; dies ließ sich durch Verfolgung der Bildungsreaktion im NMR-Röhrchen zeigen. Ausgehend vom 3:1-Gemisch der Bromstyrole $[\beta-D_1]$ 17d erhielt man nach Zusatz von Butyllithium-Lösung bereits bei 0°C das 4d-Gleichgewichtsgemisch. Viel langsamer isomerisiert das β,β -diarylsubstituierte 4j. Durch Umsetzung eines Z/E-Gemisches (7:3) der Vinylbromide 17j mit Butyllithium bei 20°C entstand unter Erhaltung der Konfiguration zunächst ein Z/E-Gemisch (3:7) der Lithiumverbindungen 4j, wie die Hydrolyse zeigte. Nach 7 Stunden war das instabilere (E)-4j (vgl. Kap. 5.2.1.6.) noch nicht ganz zur Hälfte verschwunden; die Halbwertszeit bei 20°C beträgt also etwa 10 Stunden. Nach anschließender Zugabe von THF ließ sich dagegen nur noch (Z)-4j nachweisen.

5.5. Der Einfluß salzartiger Zusätze auf die Geschwindigkeit der Z/E-Isomerisierung

Meine Proben der Lithiumverbindungen 4 enthielten von der Darstellung her meistens um 0.2, gelegentlich auch bis zu 1 Moläquivalent Lithiumbromid (bezogen auf die Formalkonzentration an 4). Während man also über den Einfluß des LiBr auf die Geschwindigkeit der Z/E-Isomerisierung im Gebiet unter ca. 0.1M LiBr nichts aussagen kann, wirkt sich die weitere Erhöhung der LiBr-Konzentration in THF stets beschleunigend aus. So erhält man für 4a durch Erhöhung der LiBr-Konzentration von ca. 0.3M auf ca. 1.5M eine Beschleunigung um den Faktor 4-5, für 4c bei einer ähnlichen Veränderung (0.1M → 1.2M LiBr) eine Beschleunigung um den Faktor 2.5-3. Die Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von 4d gegen LiBr ist anscheinend höher und führt zu schlechter Reproduzierbarkeit der Messungen. Mit der Erhöhung von [LiBr] von 0.4 auf 0.5M steigt k_p um den Faktor 4 (vgl. Tabelle 24 und 26, Abb. 23 und 24).

In TMEDA wurde der Lithiumbromid-Einfluß nicht genau untersucht. Die Beschleunigung der Isomerisierung mit steigender Einwaage an 4a dürfte aber auf die erhöhte Lithiumbromidkonzentration zurückzuführen sein.

In THF/HMPT-Gemischen wirkt LiBr hingegen deutlich geschwindigkeitsvermindernd. Erhöht man in einer 0.5M Lösung von 4a in THF, die 0.6M an HMPT ist, die Konzentration an LiBr von ca. 0.3 auf ca. 0.6M, so verringert sich k_p um den Faktor 2-3. Eine Untersuchung der Verhältnisse bei höheren HMPT-Konzentrationen konnte wegen der schon in Kap. 5.4. besprochenen Zersetzlichkeit nicht durchgeführt werden.

Während sich die hemmende Wirkung des Lithiumbromids mit der Konkurrenz von 4a und LiBr um HMPT erklären läßt, wobei ein Teil des freien HMPT blockiert wird (Gleichung (28)), ist die Beschleunigung in THF etwas unerwartet. Die Bildung stabiler Komplexe mit Lithiumhalogenid ist bei Organolithium-Verbindungen ein allgemeines Phänomen^{106a,199}. Diese Komplexe zeichnen sich gewöhnlich durch Reaktionsträgheit aus²⁰⁰⁻²⁰². Da LiBr auch in hohen Konzentrationen schwach beschleunigend wirkt,

kann man die Bildung desaktivierter Komplexe mit 4 ausschließen. Die geringe Größe des Effekts legt nahe, daß hier lediglich die Erhöhung der Solvenspolarität durch gelöstes Salz eine Rolle spielt.

Da bei der Zersetzung von Organolithium-Verbindungen Alkoholate entstehen können, habe ich den Einfluß zugesetzter tert.-Butylate auf die RG von 4a in THF studiert. Lithium-tert.-butylat (1M), das allerdings viel Lithiumbromid enthielt, scheint die Geschwindigkeit der Z/E-Isomerisierung eher zu hemmen, da selbst beim Erhitzen auf +70 °C keine Austauschverbreiterung im AB-Spektrum der vinylischen Protonen auftritt. Unterhalb von 0 °C beobachtet man die gewohnte differentiale Linienverbreiterung. In scharfem Kontrast dazu beschleunigt Kalium-tert.-butylat die Topomerisierung von 4a gewaltig (Tabelle 38).

Tabelle 38: Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten k_ψ von 0.5M 4a (0.13M LiBr) durch Zusatz von KO-t-C₄H₉ bei -18 °C in THF.

KO-t-C ₄ H ₉ [M]	0	0.4	0.6	1.0
k_ψ [s ⁻¹]	ca. 0.02	20.0	120	> 200

Eine Angabe der Aktivierungsparameter ist nicht möglich, da sich die Lösungen bald zersetzen und Messungen bei sehr tiefer Temperatur wegen der hohen Viskositätsverbreiterung der Signale sehr ungenau sind. All diese Beobachtungen decken sich mit denen, die schon bei HMPT-Zusätzen gemacht wurden. Der enorme Einfluß des Kalium-tert.-butylat auf die Reaktivität von Lithiumverbindungen ist bereits bekannt^{79,203}. So werden Benzol und Toluol durch n-Butyllithium unter Zusatz äquimolarer Mengen Kalium-tert.-butylat innerhalb weniger Sekunden metallisiert⁷⁹, obwohl sie mit n-Butyllithium allein selbst nach mehreren Tagen kaum reagiert haben. Schlosser⁷⁹ erklärt dies durch Bildung eines Assoziats mit Kalium-tert.butylat, in dem die CLi-Bindung gelockert ist und die Lithiumverbindung ihre Eigenschaften in Richtung auf die reaktivere Kaliumverbindung ändert. Ähnliches könnte auch für 4 gelten (hier ist die Ka-

liumverbindung allerdings unbekannt). Es ist jedoch auch nicht auszuschließen, daß sich im Gleichgewicht α -Arylvinylkalium und Lithium-tert.-butylat bilden, wobei dann die Kaliumverbindung für die Erhöhung der Topomerisierungsgeschwindigkeit verantwortlich wäre. Jedenfalls weist der spezifische Einfluß des Kalium-tert.-butylats darauf hin, daß Erhöhung des ionischen Charakters von 4 die Topomerisierung beschleunigt.

Besonders aktuell ist die Frage, ob die Z/E-Isomerisierung nicht ein radikalischer Prozeß ist, der eventuell durch Radikale wie Naphthalin-lithium katalysiert werden könnte²⁰⁴. In Etherlösungen von frisch kristallisiertem Aryllithium tritt angeblich ein intensives ESR-Singulett auf²⁰⁵. Wir haben daher einer THF-Lösung von 4a so lange steigende Mengen des obigen Radikalanions zugesetzt, bis die paramagnetische Linienverbreiterung überhandnahm. Dabei war keine Koaleszenz der AB-Kopplungsaufspaltung festzustellen; eine deutliche Beschleunigung ist also auszuschließen. Es ist ohnehin kaum denkbar, daß Radikale (auch O_2) in Lösungen von 4 längere Zeit lebensfähig sind; die Linienformen der NMR-Spektren sind nämlich in einer abgeschlossenen Probe wochenlang reproduzierbar, solange keine Zersetzung stattfindet.

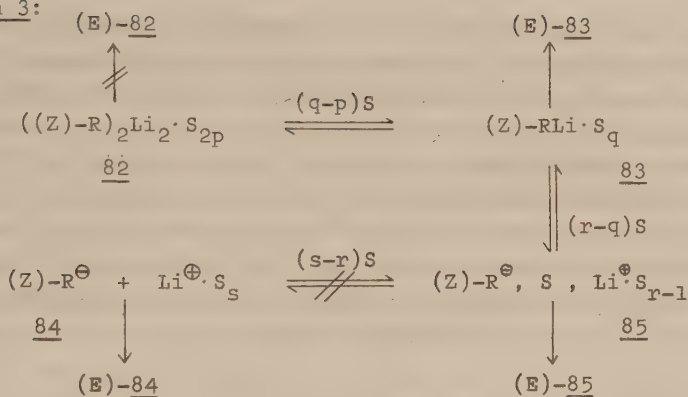
5.6. Zum Mechanismus der Z/E-Isomerisierung bzw. Topomerisierung von 4

5.6.1. Mechanistische Möglichkeiten

Kinetische Argumente liefern stets nur indirekte Hinweise für Reaktionsmechanismen. Daher müssen meine Ergebnisse in größerem Zusammenhang diskutiert werden, zumal bereits Aussagen zum Grundzustand bei allen Organolithium-Verbindungen problematisch und im Fall der Verbindungen 4 besonders schwierig sind.

Auf dem Wege zum Übergangszustand der Z/E-Isomerisierung könnten prinzipiell die folgenden Stufen nacheinander durchlaufen werden: Dimer 82, "Monomer" 83, solvensgetrenntes Ionenpaar 85 und freie Ionen 84. Das Schema 3 faßt diese Beziehungen zusammen und berücksichtigt zugleich die Solvatationsmöglichkeiten durch das Solvens S.

Schema 3:



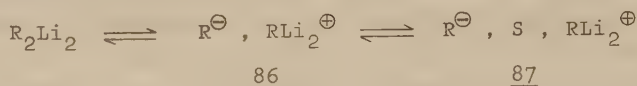
Grundsätzlich könnte die Z/E-Isomerisierung in jedem dieser Zustände eintreten. Als erstes läßt sich ausschließen, daß das freie Carbanion 84 isomerisiert, weil gleichionige Zusätze entweder fast keinen Einfluß haben ($\text{LiO}-t\text{-C}_4\text{H}_9$) oder schwach beschleunigend wirken (LiBr). Selbst im Fall gut stabilisierter Carbanionen wie Fluorenyllithium^{175,206} oder Cyclopentadienyllithium²⁰⁷ findet in THF (Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 7.4$) eine Dissoziation in freie Ionen nur in verschwindend geringem Umfang statt (Gleichgewichtskonstanten von 10^{-7} bis 10^{-11}). Erst in Solventien mit Dielektrizitätskonstanten ≥ 12 ²⁰⁸ (Pyridin, Dimethylsulfoxid, HMPT) wird nennenswerte Dissoziation erreicht. Entsprechendes gilt auch für anorganische Salze²⁰⁹. Da die weniger gut stabilisierten Anionen aus 4 mit Sicherheit im Dissoziationsgleichgewicht noch stärker benachteiligt sind, müßte der Zusatz von Li^+ die Z/E-Isomerisierung stark hemmen²¹⁰; dies ist nicht der Fall.

Wichtige mechanistische Kriterien zur Eingrenzung der entscheidenden Zwischenstufen sind die Konzentrations- und Solvensabhängigkeit in Verbindung mit Aktivitätsparametern.

5.6.2. Schlüsse aus der Konzentrationsabhängigkeit

Die Inversionsgeschwindigkeitskonstanten von Alkyl-Grignardverbindungen gehen beim Verdünnen^{88,93,211-214} und bei Erhöhung der Solvenspolarität zurück (Ether > THF > Dimethoxy-

ethan), woraus man schloß, daß die Inversion über eine dimere Zwischenstufe abläuft. Auch TMEDA wirkt inversionshemmend²¹⁵. Bei den α -Arylvinyllithium-Verbindungen 4 habe ich gegen-sätzliche Beobachtungen gemacht. Die in Kap. 5.2.1.1. beschriebene inverse Abhängigkeit $k_p \sim 1/\sqrt{[4]}$ gleicht früheren Befunden an Reaktionen, die über ionische Dissoziationen^{210,216,217} verlaufen. Bei 4 muß der analoge Dissoziationsschritt eine andere Stufe betreffen, da der dort^{210,216} beobachtete Gegen-ioneneffekt hier ausblieb. Erst nach der Dissoziation zum "Monomeren" 83 tritt Z/E-Isomerisierung ein.



Die $1/\sqrt{[4]}$ -Abhängigkeit von k_p spricht auch gegen ein "dimeres" Kontaktionenpaar 86 oder solvensgetrenntes "dimeres" Ionenpaar 87 als kinetisch relevante Spezies, da diese Ionisation noch keine Dissoziation beinhaltet. An sich sind solche Zwischenstufen nicht unwahrscheinlich, da man Bruchstücke $\text{RLi}_2^\oplus$ in den Massenspektren lithiumorganischer Verbindungen findet^{218,219}. Dissoziation von 87 in freie Ionen würde zwar die $1/\sqrt{[4]}$ -Forderung erfüllen, dann müßte sich aber das freie Anion R^- wiederum durch Li^+ abfangen lassen, was nicht zutrifft.

Geschwindigkeitssteigerungen durch Verdünnen sind bei Organolithium-Verbindungen sehr häufig. So geht Vinyllithium in die Geschwindigkeitsgleichung seiner Addition an 1,1-Diphenylethylen in THF mit der Reaktionsordnung $1/3$ bis $1/4$ ein^{16,17,220}, Butyllithium mit 0.25^{16} bis 0.5^{221} . Diese Reaktionsordnungen allein geben aber keinen direkten Aufschluß über die Natur der reagierenden Spezies oder die Aggregation im Grundzustand²²². Tatsächlich existiert nicht immer ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Aggregationszustand und Reaktionsordnung^{223,224}.

5.6.3. Schlüsse aus Solvensabhängigkeit und Aktivierungsparametern

Es bleibt nun noch zu diskutieren, ob die Z/E-Isomerisierung in den Zwischenstufen 83 oder 85 des Schemas 3 stattfindet. Das solvatisierte "Monomere" 83 läßt sich als kovalente Lithium-

verbindung oder als Kontaktionenpaar auffassen. Ein Kriterium zur Unterscheidung gibt es nicht; vielleicht besteht nicht einmal ein prinzipieller Unterschied. Zwischen 83 und dem solvensgetrennten Ionenpaar 85 kann man auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit nicht differenzieren, da die Ionen nicht kinetisch unabhängig werden. Szwarc hält sogar einen fließenden Übergang 83 $\rightarrow$ 85 für möglich²²⁵. Die Kernresonanzspektroskopie als "langsame" Methode würde immer nur Mittelwerte beider Ionenpaare sehen, da die Geschwindigkeitskonstanten ihrer gegenseitigen Umwandlung in der Größenordnung von 10^8 s^{-1} liegen²²⁶.

Die starke Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von Lösungsmittel und Donorzusätzen bei 4 erlaubt es, durch Vergleich mit Modellverbindungen aus der Literatur einige Argumente abzuleiten. Zunächst ist festzustellen, daß solche Zusätze häufig die Grundzustände (82 entsprechend) nur wenig beeinflussen. So werden Alkylolithium-Verbindungen entgegen älteren, als falsch erkannten Angaben durch Donorzugaben nicht weitgehend desaggregiert^{152,227,228}; selbst in THF soll n-Butyllithium noch tetramer sein¹⁶.

Die Solvatationsunterschiede beim Übergang vom Grundzustand 82 zu den Ionenpaaren 83 und 85 sind wesentlich zum Verständnis der Z/E-Isomerisierung, aber nicht leicht zu ermitteln. Organolithium-Verbindungen verfügen über maximal vier Koordinationsstellen am Lithium²²⁹. Fluorenyllithium bindet als Kontaktionenpaar zwei bis drei Moleküle THF^{155,175}. An Derivaten des Diphenylmethyllithiums haften zwei THF sehr fest^{157,158}. Die Beobachtung, daß die NMR-Signale von Protonen in der Nähe des Lithiums im unpolaren Solvens eine maximale Tieffeldverschiebung erfahren, wenn zwei Äquivalente THF zugesetzt werden¹⁵⁸, konnten auch wir bei 4a und 4e machen. Sicherlich lassen sich die Solvatationsverhältnisse von 4 mit denen anderer Lithiumverbindungen vergleichen; an das kristalline Monoetherat von 4m sei erinnert. Anhand dieser Vergleiche ist zu vermuten, daß solvensgetrennte Ionenpaare (wie 85) vier, also etwa zwei Solvensmoleküle mehr als Kontaktionenpaare (wie 83) binden können. Im aggregierten Grundzustand 82 wird nur noch ein Solvensmolekül pro Lithium gebunden sein²³⁰, sodaß die ge-

samte Solvatationsänderung bei der Ionisation 82 $\rightarrow$ 85 in Schema 3 (Seite 131) ungefähr $(r-p)=3$ betragen dürfte. Dieses Einfrieren des Solvens bedeutet Enthalpiegewinn wegen der Lithium-Solvens-Bindung, aber Entropieerniedrigung wegen des Verlusts an Freiheitsgraden. Zahlreiche Beispiele hierfür mit Entropiedifferenzen zwischen ca. -20 und -50 Clausius sind bei Ionisationsvorgängen bekannt geworden^{231,232}.

Das Einfrieren zweier zusätzlicher THF-Moleküle bei der Solvenstrennung (entsprechend 83 $\rightarrow$ 85) des Fluorenyllithium-Kontaktionenpaares erfolgt demnach mit $\Delta H^0 = -7.5$ kcal/mol und $\Delta S^0 = -22$ Clausius¹⁷⁵. Fast gleiche Werte wurden für weitere gut mesomeriestabilisierte Lithiumverbindungen^{157,159} und für aromatische Radikalanionen^{156b,226} in etherischen Lösungsmitteln gefunden. Die Rotation des Phenylrestes in Benzylolithium-Derivaten, für die keine Ionisation erforderlich ist, verläuft dagegen mit positiver Aktivierungsentropie¹⁶⁴.

Für die 82 $\rightarrow$ 83 entsprechende Dissoziation ist das dimere Lithium-bis(trimethylsilyl)-amid in THF das einzige Modell mit $\Delta H^0 = -4$ kcal/mol und $\Delta S^0 = -17$ Clausius²³³.

Die bis -40 Clausius ins Negative steigenden $\Delta S^\ddagger$ -Werte von 4a in THF (Kap. 5.2.1.2.) legen den Schluß nahe, daß hier sowohl Dissoziation als auch Solvenstrennung vor die Z/E-Isomerisierung geschaltet sind. Vom solvensgetrennten Ionenpaar 85 aus, dessen Enthalpieinhalt nach den obigen Vergleichen um höchstens 10 kcal/mol negativer sein könnte als der des Dimeren 82, wäre dann zur Erreichung des Übergangszustandes noch ein Enthalpiebetrag von etwa 20 kcal/mol erforderlich, um zur experimentellen Aktivierungsenthalpie von 8-9 kcal/mol zu gelangen, aber wohl keine starke Entropieänderung mehr. Die experimentellen Werte passen gut zu $\Delta H^\ddagger$ um 5 bis 10 kcal/mol und $\Delta S^\ddagger$ um -30 bis -40 Clausius bei der anionischen Addition an Ethylen²³⁴ und bei der Deprotonierung von Fluoren durch n-Butyllithium²³⁵. Für die Annahme von 85 als Zwischenstufe der Z/E-Isomerisierung sprechen auch die später zu erörternden Parallelen mit der chemischen Reaktivität von 4. Bei chemischen Reaktionen ist nämlich nach Beobachtungen von Szwarc²²⁵ an der Kettenverlängerung "lebender Polymerer" das Kontaktionenpaar wenig reaktiv.

Rubidium- und Caesiumverbindungen, die nur Kontaktionenpaare bilden können, zeigen außerdem in polaren und unpolaren Lösungsmitteln nahezu gleiche Reaktivität. In scharfem Gegensatz dazu bedürfen Umlagerungen von 4a, 4g, 4j und 4k polarer Solventien. Wie 4a (Kap.15.4.) in Pentan/Ether isomerisieren auch 4g in Ether (Kap. 7.) oder 4j in Pentan (Kap. 5.4. und 8.) nur sehr langsam, möglicherweise über 83 ohne Solvenstrennung.

In TMEDA als Solvens habe ich für 4a NMR-spektroskopisch (Kap. 4.) und kinetisch (Kap. 5.4.) schwache Abweichungen vom Verhalten in THF feststellen können. TMEDA solvatisiert Fluorenyllithium nur an der Peripherie des Kontakt-Ionenpaares und erschwert im Gegensatz zu Ethylendiamin bei 25 °C die Solvenstrennung¹³¹. Dementsprechend ist $\Delta H^\ddagger = 10.5$ kcal/mol bei 4a etwas größer als in THF; vermutlich erzwingt das sperrige TMEDA eine etwas stärkere Separation der Ladungen im Ionenpaar 85. Der geringere Wert $\Delta S^\ddagger = -31$ Clausius deutet an, daß durch die Bindung des zweizähligen TMEDA (anstelle von 2 THF?) weniger Freiheitsgrade verlorengehen.

Im THF/TMEDA-Gemisch findet man eine Aktivierungsenthalpie wie in THF, also wohl Solvenstrennung durch ein THF-Molekül, aber eine Aktivierungsentropie wie in TMEDA, also möglicherweise periphere Solvation von 85 durch TMEDA.

HMPT ist eine harte Base²³⁶; die Wechselwirkung mit Organolithium-Verbindungen als relativ harten Lewis-Säuren²³⁷ sollte also besonders effektiv sein. $\Delta H^\ddagger$ verminderte sich schon mit weniger als einem Äquivalent HMPT pro Lithium in 4a stark, während $\Delta S^\ddagger$ den Betrag wie in reinem THF beibehielt. Offenbar führt die Bindung des Lithiums an HMPT in 85 zu höherem Enthalpiegewinn als die Bindung an THF. Daß der Grundzustand 82 nicht wesentlich verändert war, hatte der unveränderte Gleichgewichts isotopieeffekt gezeigt. Mit steigender HMPT-Konzentration sinkt $\Delta S^\ddagger$ auf -20 Clausius. Dies könnte auf fortschreitende Desaggregation zurückzuführen sein; möglicherweise benötigt aber auch das sperrigere HMPT mehr Raum, sodaß in 85 weniger Solvensmoleküle (HMPT + THF) am Lithium gebunden werden können. Nach Kap. 5.4. benötigt der Übergangszustand nur 2 bis 3 Moleküle HMPT mehr als der Grundzustand. Soweit es auf Grund der großen Fehler erkennbar ist, verändert sich $\Delta H^\ddagger$ mit stei-

gender HMPT-Konzentration nicht weiter; vielleicht werden jetzt Grundzustand 82 und solvensgetrenntes Ionenpaar 85 in ähnlicher Weise stabilisiert.

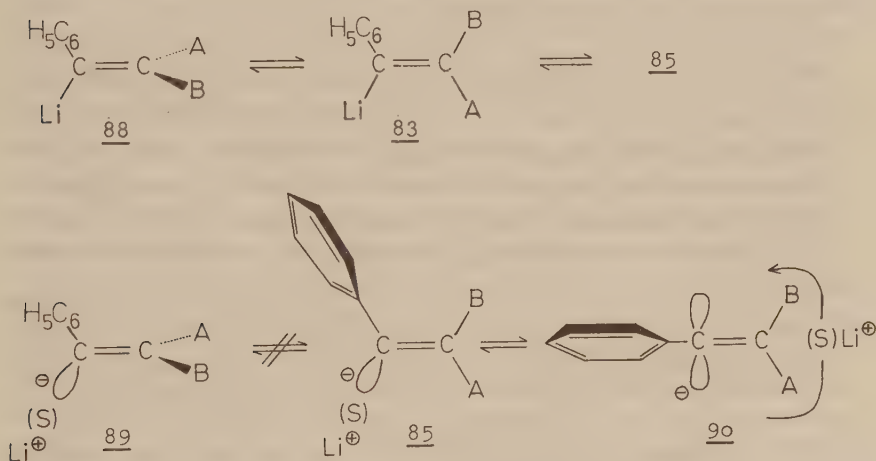
Die um eine bis zwei Größenordnungen raschere Z/E-Isomerisierung der ortho-Alkylderivate 4c - 4e ist das Resultat der auf ca. -20 bis -25 Clausius abgesenkten Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$, welche die auf ca. 10-12 kcal/mol erhöhten $\Delta H^\ddagger$ -Werte überspielt. Schlechtere Solvation des solvensgetrennten Ionenpaares 85 oder des Übergangszustands wäre keine plausible Erklärung, weil das sperrige Anion dort keinen Kontakt mit dem Lithium mehr hat. Andererseits ist die THF-Solvation der Grundzustände 82 aus sterischen Gründen sicher nicht besser als bei 4a, sondern wahrscheinlich unverändert, denn 4c - 4e zeigen etwa die gleiche Ladungsdelokalisation wie 4a (Abb. 18). Die eingeschränkte Rotationsmöglichkeit des o-substituierten Arylrestes vermag allenfalls einen Bruchteil der Entropieänderung zu erklären. Verständlich werden die beobachteten $\Delta S^\ddagger$ -Werte, wenn statt der Stufenfolge 82 $\rightarrow$ 85 entweder nur 83 $\rightarrow$ 85 oder nur 82 $\rightarrow$ 83 durchlaufen werden. Gegen einen monomeren Grundzustand 83 spricht nicht nur der unveränderte Gleichgewichtsisotopieeffekt bei 4c - 4e (Kap. 4.2.), sondern auch die inverse Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von 4e (Kap. 5.2.1.1., Abb. 21) und die weit raschere Isomerisierung des vermutlich monomeren 4i (Kap. 4.3. und 5.3.). Geht man andererseits vom dimeren Grundzustand 82 aus, so darf nach Erreichen des monomeren Kontaktionenpaares 83 mit $\Delta S^\ddagger = -20$ Clausius nicht mehr viel weiteres Solvens eingefroren werden. Die Isomerisierung müßte also von 83 aus möglich sein. Tatsächlich erfolgt die Umlagerung von $[\beta-D_1]4d$ und 4e in Hexan bei 0 °C ($\tau_{1/2}$ einige Minuten) viel rascher als bei 4a, erreicht aber bei weitem noch nicht die Geschwindigkeit in THF. 4c und 4e können in Dekalin-Lösung bis +94 °C erhitzt werden, ohne daß Koaleszenzverbreiterung einsetzt.

5.6.4. Zum Übergangszustand der Z/E-Isomerisierung

Laut vorstehender Abschätzung sind zum Erreichen des Übergangszustandes von der letzten Zwischenstufe (83 oder 85) aus noch

maximal 20 kcal/mol aufzuwenden, aber vermutlich keine Entropie mehr. Dieser eigentliche Isomerisierungsschritt könnte entweder durch Rotation um die CC-Doppelbindung oder durch Inversion am anionischen C^α-Atom in der Doppelbindungsebene erfolgen.

Nach ab-initio-Rechnungen besteht am 1,1-Dilithio-ethylen²³⁸ keine Rotationsbarriere; beim Ethylen stimmt sie mit dem experimentellen Wert von 65 kcal/mol praktisch überein. Es ist also zu vermuten, daß die CC-Rotation von 83 mit Übergangszustand 88 mit nur einem Lithiumatom etwa 20-40 kcal/mol erfordert. Beim solvensgetrennten Ionenpaar 85 profitiert der Übergangszustand 89 dagegen nicht mehr von der stabilisierenden



Wirkung²³⁸ des Lithiums. Die Rotationsbarriere des Vinylians in 89, die bisher nicht berechnet wurde¹⁰⁰, dürfte also näher beim Wert des Methylenimins (57 bzw. 55 kcal/mol, ab-initio^{239, 240}) liegen. Experimentell spricht gegen den Rotationsmechanismus, daß die Z/E-Isomerisierungskonstanten in der Reihe 4a, 4k und 4i mit zunehmendem Volumen der Substituenten A und B stark ansteigen, statt abzunehmen.

Dem unter Solvenstrennung (85) reagierenden 4a steht also noch der Inversionsmechanismus offen, den schon Curtin^{7,12,13} vorgeschlagen hatte. Die ab-initio-Barriere (26-28 kcal/mol) der

Inversion des Methylenimins^{239,240} stimmt mit den experimentellen Werten (25-27 kcal/mol) der N-alkylsubstituierten Schiffischen Basen²⁴¹ gut überein. Für das Vinylanion errechnete man Barrieren von 35¹⁰⁰ bis 39 kcal/mol²⁴², während MINDO²⁴³ zu 31 und "force-field"-Rechnungen²⁴⁴ zu 38 kcal/mol führten. Aus der Kinetik des H/D-Austausches und der Eliminierung an 1,2-Dihalogen-ethylenen wurde auf Barrieren von mindestens 25-35 kcal/mol geschlossen²⁴⁵. Walborsky^{246,247} hat die Racemisierung des "Vinylanions" in Methanol studiert. Seine Aktivierungsdaten gelten jedoch für eine undurchsichtige Reaktionsfolge und eignen sich nicht zum Vergleich mit der Theorie. Die Aktivierungsentropie erwies sich als positiv, da hier im Gegensatz zu 4 der anionische Teil solvatisiert ist und im Übergangszustand Freiheitsgrade nicht verloren, sondern gewonnen werden.

Der Übergangszustand 90 profitiert entscheidend von der Benzylanion-Mesomerie, wie die konfigurative Stabilität von 4n, 4o und 4p zeigt. Bei den Azomethinen²⁴⁸ macht diese zusätzliche Stabilisierung des Übergangszustandes durch den α -Arylrest rund 5-8 kcal/mol aus; die Inversionsbarrieren der Chinonanile^{248,249} und der Acetonanile²⁵⁰ von etwa 20 kcal/mol entsprechen dem in Kap. 5.6.3. für 90 abgeschätzten Wert recht gut. Vergleicht man mit den berechneten Inversionsbarrieren des Vinylanions, so ergibt sich für 4 eine Absenkung um ca. 15-20 kcal/mol durch die Benzylmesomerie. Eine Bestätigung umgekehrter Art findet man bei asymmetrischen Benzylkalium-Verbindungen, die im Gegensatz zu 85 $\rightarrow$ 90 nur im Grundzustand durch Benzylmesomerie stabilisiert sind und deren Rotationsbarriere daher anscheinend 18¹⁶³ bis über 20 kcal/mol¹⁶⁴ beträgt.

Durch eine p-Methylgruppe wird das Benzylanion stark destabilisiert^{251,252}. Aus der verzögerten Z/E-Isomerisierung von 4b geht hervor, daß dies auch für 90 gilt. In gleicher Weise sollten die o-Alkylgruppen in 4c - 4e die Inversion 85 $\rightarrow$ 90 hemmen. Die sterische Beschleunigung ist sicher nur schwach, wenn man als Modelle Anile²⁴⁸⁻²⁵⁰ und Guanidine²⁵³ gelten läßt, bei denen $\Delta H^\ddagger$ bei zunehmendem Volumen der ortho-Substituenten im Gegensatz zu 4c - 4e etwas geringer wird ($\Delta S^\ddagger$ ist vermutlich null). Insgesamt könnte 90 (o-Alkyl) also elektro-

nisch destabilisiert sein und vielleicht sogar energetisch über dem Übergangszustand 88 liegen, der anfangs diskutiert wurde. Um 88 von 83 aus zu erreichen, bedarf es keiner Solvenstrennung, was nach Kap. 5.6.3. mit der geringen Aktivierungsentropie in THF und der Isomerisierung von 4c - 4e in Pentan vereinbar ist. Man braucht nur noch sterische Destabilisierung des Grundzustands 82 zu postulieren, um die 10-100fache Beschleunigung des Weges 82 $\rightarrow$ 83 $\rightarrow$ 88 für 4c - 4e gegenüber 82 $\rightarrow$ 83 $\rightarrow$ 85 $\rightarrow$ 90 für 4a zu erklären. Meine Daten reichen nicht aus, um diese mechanistische Alternative weiter zu stützen.

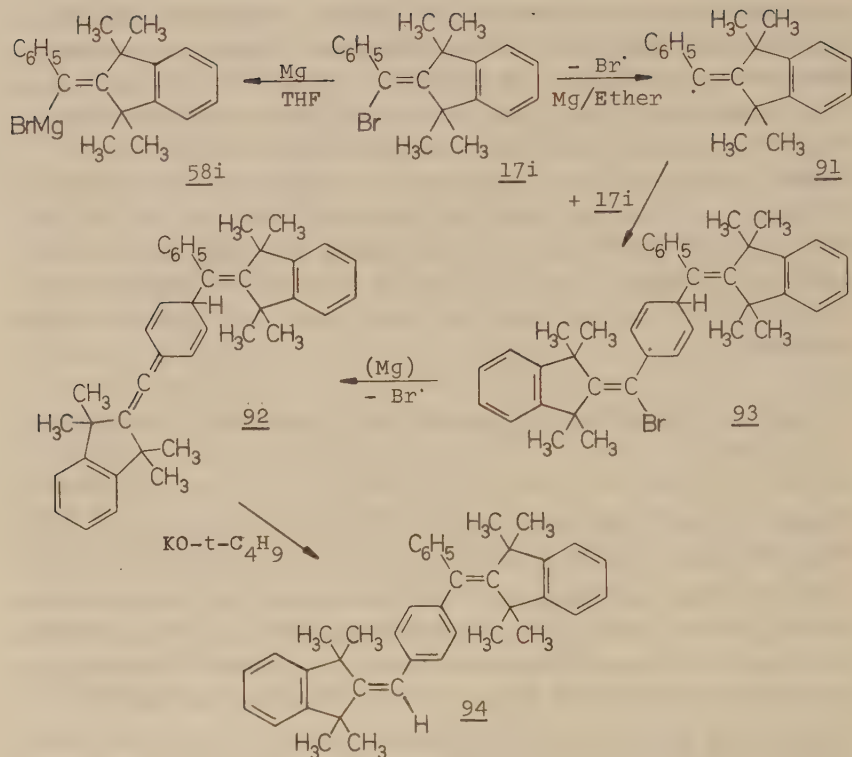
6. Eine Dimerisierung auf dem Weg zur Grignardverbindung 58i

Nur die ^{13}C -Spektroskopie hatte gezeigt, daß die Lithiumverbindung 4i nichtäquivalente Methylgruppen besitzt; im ^1H -NMR-Spektrum blieb das Methylsignal bis -50°C stets ein Singulett.

Bevor wir dies erfuhren, hatte ich versucht, das Magnesiumderivat 58i aus 17i in Ether herzustellen, um an einer anionoiden Modellverbindung unter Bedingungen langsamer Topomerisierung die Differenz der Methylverschiebungen zu beobachten.

Während die Umsetzung mit Magnesium in THF glatt gelang, wie durch Deuterolyse zu reinem $[\alpha\text{-D}_1]\text{11i}$ gezeigt wurde, entstand in Ether als Lösungsmittel neben 58i auch ein schwer lösliches Dimerisierungsprodukt 92.

Die Dimerisierung wurde am Molekülpeak ($m/e=522$) des Massenspektrums erkannt. Im ^1H -NMR-Spektrum traten drei Methylsignale im Intensitätsverhältnis 12:6:6 auf; das Multiplett der aromatischen Protonen besaß die Intensität 13-14. Zusätzlich waren ein olefinisches AB-Spektrum (Intensität 4) und ein etwas höher gelegenes, breites Einprotonen-Triplett zu sehen. Das AB-Spektrum wies im Hochfeldteil eine kleinere Zusatzkopplung auf, die derjenigen des Triplets gleich war, und im Tieffeldteil eine kaum aufgelöste Fernkopplung. Doppelresonanzexperimente bestätigten die Kopplung des A- und des B-Teils mit dem Triplett; diese fünf Protonen bilden also ein $[\text{AB}]_2\text{X}$ -System.



Die NMR-Intensitäten und die daraus ablesbaren Symmetrieverhältnisse lassen zusammen mit den Kopplungsbeziehungen praktisch keine andere Struktur als 92 zu. Es ist bekannt, daß das Triphenylmethyl-Radikal über die p-Stellung dimerisiert. Da bei Grignardierungen häufig radikalische Zwischenstufen durchlaufen werden, kann man annehmen, daß auch aus 17i das Vinylradikal 91 entsteht, das ein zweites Molekül 17i infolge sterischer Behinderung an der Peripherie angreift. Das gebildete Cyclohexadienyl-Radikal 93 stabilisiert sich dann zum Allen-derivat 92.

Zur strukturellen Sicherung von 92 ist der Nachweis der Allen-gruppierung entscheidend. Im IR-Spektrum war eine Allen-Absorption bei 1934 cm^{-1} sichtbar. Die endgültige Klärung brachte das ^{13}C -NMR-Spektrum. Neben drei Methylsignalen im Intensitäts-

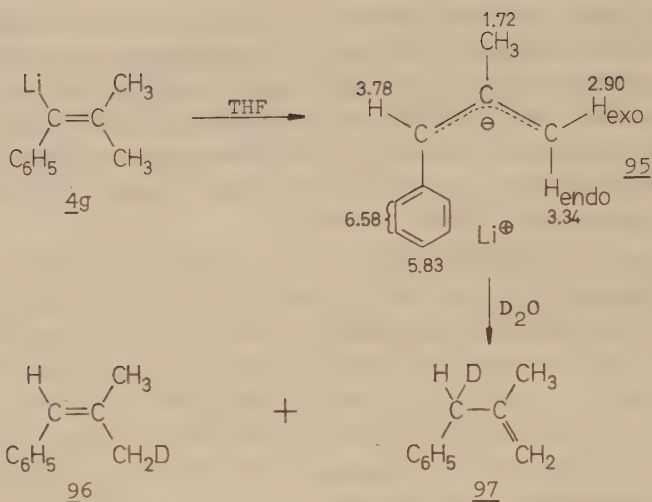
verhältnis 2:4:2 wurden fünf weitere gesättigte aliphatische C-Atome gefunden. Im Olefin- und Aromatengebiet traten die erwarteten Signale auf (insgesamt 14 mit unterschiedlicher Intensität). Der Allen-Kohlenstoff erschien im charakteristischen Gebiet bei $\delta = 199.97$ ppm, aber nur dann, wenn seine ungewöhnlich lange Relaxationszeit durch Zusatz von Chrom-III-acetylacetonat verkürzt wurde.

Es ist sehr bemerkenswert, daß 92 im alkalischen Milieu der Grignardlösung nicht zu 94 aromatisiert. Tatsächlich gelang die nachträgliche Umlagerung 92 $\rightarrow$ 94 erst mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylformamid bei 160°C , aber nicht in tert.-Butanol. Im völlig rein erhaltenen Aromatisierungsprodukt 94 tritt neben drei NMR-Singulett der Methylgruppen nur noch ein olefinisches Einprotonensignal auf, und im IR-Spektrum fehlt die Allenbande. Die Umlagerung des Dimeren 92 in eine Verbindung mit einem nicht koppelnden olefinischen Proton schließt zusammen mit dem Nachweis der Allengruppierung alternative Strukturen für 92 aus. 94 widerstand oxidativen Abbaubersuchen mit Kaliumpermanganat oder mit Bichromat in Schwefelsäure.

7. Vinyl-Allyl-Isomerisierung des α -Lithio- β,β -dimethylstyrols 4g

7.1. Formale 1,3-H-Verschiebung statt Z/E-Koaleszenz

α -Lithio- β,β -dimethylstyrol 4g ist in Ether stabil. Bei der Deuterolyse entsteht 1-Deutero-2-methyl-1-phenylpropen [1-D]11g, mit CO_2 die bekannte β,β -Dimethylatropasäure²⁵⁴. Löst man 4g bei -40°C in $[\text{D}_8]\text{THF}$, so ist das bereits in Kap. 4.4.5. diskutierte ^1H -NMR-Spektrum des orthogonal eingestellten Phenylrings zu beobachten. Die Methylgruppen sind um ca. -0.04 bzw. -0.35 ppm gegenüber β,β -Dimethylstyrol zu höherem Feld verschoben, schnelle Inversion findet also noch nicht statt. Oberhalb 0°C verändert sich das Spektrum um so rascher, je mehr 11g (durch Hydrolyse entstanden ?) die Probe enthält. Nach quantitativer Umlagerung ergibt sich das Spektrum des bekannten Allylanions 95.



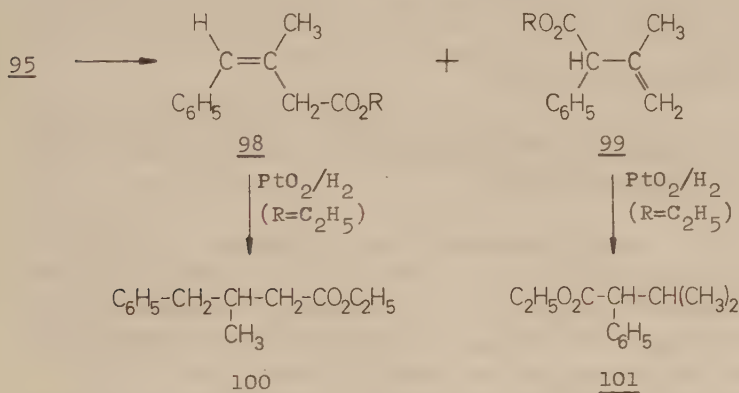
In der sterischen Zuordnung für 95 folge ich Heiszwolf und Kloosterziel²⁵⁵, die 11g mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak deprotonierten und ein ähnliches NMR-Spektrum erhielten. Einen weiteren Hinweis auf die Struktur von 95 bringt die Deuterolyse, die zu einem 2.4:1-Gemisch der deuterierten Olefine 96 und 97 führt; die Zuordnung der Methylgruppen von 96, also (Z)-[3-D₁]11g, wurde von Curry und Sardella²⁵⁶ angegeben.

95 ist in THF über mehrere Tage hinweg stabil und gleicht im NMR-Spektrum der aromatischen Protonen dem Diphenylmethyllithium^{170c}. Während die sicherlich schon bei tiefer Temperatur erfolgende Phenyl-Rotation^{257, 258} von mir nicht untersucht wurde, finde ich für die Rotation um C²-C³ anhand der Koaleszenz von H_{endo} und H_{exo} bei +47 °C in THF: $\Delta G_{47}^{\ddagger} \approx 16$ kcal/mol. Für die analoge Rotation im 1-Phenyl-allyllithium wurde $\Delta G_{47}^{\ddagger} = 17.1$ kcal/mol gefunden²⁵⁸.

7.2. Präparativer Nachweis der Isomerisierung 4g → 95 und Strukturbeweis

Da bisher noch kein gesichertes Beispiel einer Vinyl-Allyl-Isomerisierung bekannt geworden ist, wurde 2-Methyl-1-phenyl-allyllithium 95 zunächst carboxyliert. Nach der Abtrennung von

Neutralstoffen fand sich ein Gemisch aus 3-Methyl-4-phenyl-3-butensäure 98 (R=H) und 3-Methyl-2-phenyl-3-butensäure 99 (R=H) im Verhältnis 1.2:1. Die NMR-Signalzuordnung im Gemisch geschah durch Doppelresonanzversuch; hierdurch wurde sichergestellt, daß kein drittes Isomer (z.B. (E)-98) vorlag. Überführung in die Säurechloride und anschließende Umsetzung mit Ethanol und Pyridin führte ohne Veränderung des Isomerenverhältnisses zum Gemisch der Ethylester 98 und 99 (R=C₂H₅). Wiederum gelang die vollständige Signalzuordnung im Gemisch mit Hilfe von Entkopplungsversuchen.

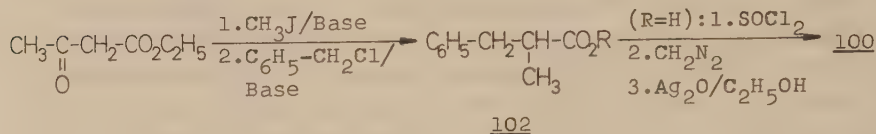


Da sich die ungesättigten Ester 98 und 99 während chromatographischer Trennungsversuche leicht zersetzen oder zum β,β -Dimethylatropasäure(ethyl)ester umlagern, hydrierte ich katalytisch über Platindioxid und gewann so ein stabiles Gemisch der Ethylester 100 und 101, das gaschromatographisch getrennt werden konnte.

Beide Ester wurden unabhängig synthetisiert. Alkylierung von Phenylacetonitril mit Isopropylbromid und anschließende Hydrolyse führten zu 3-Methyl-2-phenylbuttersäure, die zu 101 verestert wurde.

Zur aufwendigeren Synthese von 100 stellte ich zunächst Methylacetessigester her. Unter den Bedingungen der folgenden Benzylisierung unterliegt der intermediär auftretende Methyl-benzylacetessigester der Säurespaltung und bildet sofort 2-Methyl-

3-phenylpropionsäureethylester (102, R=C₂H₅). Man hydrolysiert zur Säure 102 (R=H), deren Kette nach Arndt-Eistert unter Bedingungen verlängert wird, die direkt zum Ester 100 führen.



Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren, IR-Spektren und gaschromatographischen Retentionszeiten bewies die Identität der unabhängig synthetisierten Ester 100 und 101 mit den durch Vinyl-Allyl-Umlagerung erhaltenen.

7.3. Intermolekulare Ummetallierung des Allylanions 95 mit β,β-Dimethylstyrol 11g

Wenn die Vinyl-Allyl-Isomerisierung intramolekular verlief, dann sollte die dem Lithium zugewandte Methylgruppe in 4g metalliert werden, also ein mit 95 isomeres Allylanion (Z)-95 entstehen. Dessen Umlagerung in 95 müßte oberhalb 0 °C rasch verlaufen, wie Messungen ähnlicher Anionen zeigen^{257,259}.

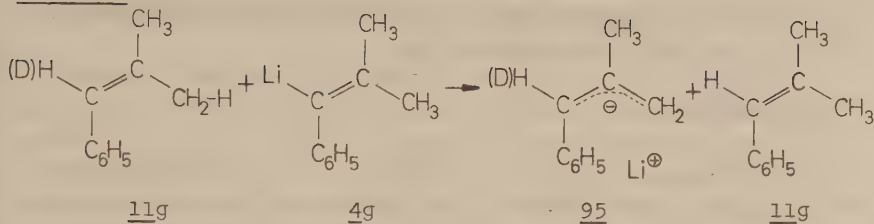
Zahlreiche 2-substituierte 1-Phenyl-allylanionen bevorzugen die (E)-95-Konformation²⁵⁵. Wie später beschrieben, gelingt die Deprotonierung von 11g durch 4i bereits bei -48 °C, wobei ebenfalls nur (E)-95 beobachtet wird.

In der Literatur finden sich keine eindeutigen Beispiele von Vinyl-Allyl-Isomerisierungen. Formal verwandt wäre die Bildung von Benzyllithium aus o-Lithio-toluol, die sehr erschwert ist. Roberts fand bei der Addition von Phenyllithium an Cyclopentin statt des erwarteten 2-Phenyl-1-cyclopentenyllithiums bei 150 °C 1-Phenyl-3-cyclopentenyllithium²⁶⁰.

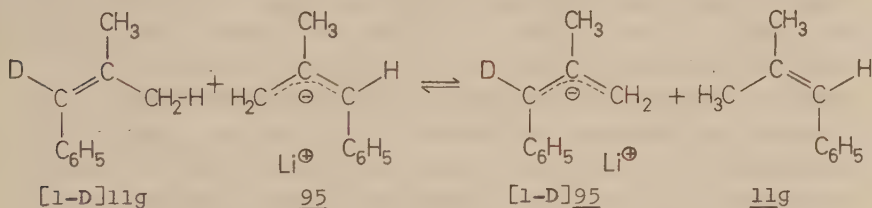
Die eingangs zitierte Beobachtung, daß β,β-Dimethylstyrol 11g meine "Umlagerung" beschleunigt, weist auf einen intermolekularen Mechanismus hin.

Die Durchführung der Isomerisierung unter Zusatz eines Überschusses α-Deutero-β,β-dimethylstyrol [α-D]11g sollte nach

Schema 4:



Schema 4 zum teilweisen Einbau von Deuterium in die Allylverbindung 95 führen. Nach Carboxylierung von 95 und anschließender Veresterung wie in Kap. 7.2. konnte tatsächlich im Gemisch von 98 und 99 massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch ein Deuteriumgehalt von 60-70 % festgestellt werden. Damit war jedoch der angenommene Mechanismus noch nicht bewiesen, da ein Kontrollversuch ergab, daß auch 95 in THF mit $[\alpha\text{-D}]\underline{11g}$ reagiert, wobei vollständige Deuteriumäquilibrierung mit nahezu gleicher Geschwindigkeit eintritt. Derartige Ummetallierungen



zwischen Lithiumverbindungen und ihren Mutterolefinen sind selten untersucht worden. Beim Paar Fluorenyllithium/Fluoren beträgt die Austauschgeschwindigkeitskonstante $k_2 = 0.5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ²⁶¹; der Austausch im 9-Methylderivat geht noch rascher von-statten²⁶².

Nun konnten also nur kinetische Untersuchungen einen Hinweis auf die Beteiligung von 11g an der Isomerisierung von 4g er-bringen.

7.4. Kinetische Untersuchungen: Intermolekularer Mechanismus der Vinyl-Allyl-Isomerisierung

7.4.1. Methodik

Die Umlagerung 4g $\longrightarrow$ 95 in $[D_8]$ THF lässt sich im NMR-Spektrometer gut verfolgen. Während die Signale der Methylgruppen von 4g im Verlauf der Reaktion abnehmen, wachsen die drei Allylprotonensignale von 95; Nebenreaktionen finden nicht statt. Zur Verfolgung der Abnahme der Methylsignale von 4g verwendet man Benzol als interne Locksubstanz anstelle des sonst üblichen TMS, da dessen Seitenbanden die Integration stören. Genauer ist die Beobachtung der Zunahme der Allylprotonensignale von 95, weil hier die wenigsten Störungen durch Verunreinigungen vorliegen. Je nach Qualität der Allylintegrale wurden einzelne oder das Mittel aller drei ausgewertet. Die Abnahme des Edukts und die Zunahme des Produkts führten zur gleichen RG-Konstanten. Als Integrationsstandard diente eine geeichte Kapillare mit Chloracetonitril (s. exp. Teil) oder das geeichte Restsignal des $[D_8]$ THF. Die Messungen wurden im NMR-Röhrchen durchgeführt, das während der Umlagerung im NMR-Gerät verblieb; zumindest anfangs wurde jede Minute ein Wert aufgezeichnet. Im Anfangs- und Endbereich ist die Genauigkeit der Messungen nicht groß; die geringe Größe der Integrale oder der kleine Betrag der Differenz von fast gleich großen Integralen führten hier zu großen prozentualen Fehlern. Alle Chargen von 4g enthielten wiederum Lithiumbromid (30-65 % der Einwaage). Zur präparativen Kontrolle wurde eine Probe der kristallinen Verbindung 4g direkt mit Deuteriumoxid umgesetzt. Die Untersuchung der organischen und anorganischen Bestandteile ergab dann folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten der eingewogenen Verbindung: 65 % 4g, 6 % 11g (nicht deuteriert) und 29 % LiBr (potentiometrisch als Bromid bestimmt), zusammen also genau 100 %. Auf Grund dieses guten Ergebnisses wurde Anfangs- und Endkonzentration von 4g, 11g und 95 aus der Integralauswertung übernommen.

7.4.2. Reaktionsordnung und Aktivierungsparameter in $[D_8]_{THF}$

Die Isomerisierungsgeschwindigkeit von 4g ist bei gegebener Temperatur in THF von drei Konzentrationen abhängig, nämlich von der an 4g, 11g und Lithiumbromid. Zur kinetischen Untersuchung mußte man also versuchen, nur jeweils eine der drei Größen zu variieren, wobei zur Vereinfachung beitrug, daß die Reaktion vollständig verläuft und sich die Konzentration an 11g im Reaktionsablauf nicht verändert (s. Schema 4, S. 145). Die Bestimmung der Reaktionsordnung erwies sich als schwierig, denn einer Änderung der Anfangskonzentration an 4g geht zwangsläufig eine entsprechende Änderung der Olefinkonzentration (und der LiBr-Konzentration) parallel. Im Aufsuchen einer linearen Beziehung zwischen Konzentration und Reaktionszeit lag also eine bessere Chance als in der Variation der Einwaagen, um die Reaktionsordnung für 4g zu ermitteln. Ich fand die beste lineare Beziehung (Abb. 28) bis zu hohen Umsätzen beim Auftragen der Wurzel der integrierten Formalkonzentration von 4g gegen die Zeit t nach Gleichung (32), also 0.5te Reaktionsordnung in 4g:

$$-d[4g]/dt = k_{\psi} \sqrt{[4g]} \quad (31)$$

oder in integrierter Form:

$$\sqrt{[4g]}_0 - \sqrt{[4g]}_t = \frac{k_{\psi}}{2} \cdot t. \quad (32)$$

Die auf die Startzeit extrapolierten Anfangskonzentrationen $[4g]_0$ stimmten befriedigend mit den eingewogenen Mengen überein.

Die RG-Konstante k_{ψ} beinhaltet hier die Konzentration an 11g und ist auch noch von der Lithiumbromidkonzentration abhängig. Infolgedessen ergibt sich bei Variation der Einwaagen von derselben Charge 4g aus den Anfangsgeschwindigkeiten eine weit höhere Reaktionsordnung als 0.5; diese Beobachtung war der erste Hinweis auf die Beteiligung von 11g. Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung der Reaktionsordnung in 4g bot sich in der Messung aufeinanderfolgender Zeitintervalle, in denen 4g jeweils um einen Bruchteil y absank. Mit der Zeit t_1 , während der 4g von einer willkürlichen Anfangskonzentration a auf $a(1-y)$,

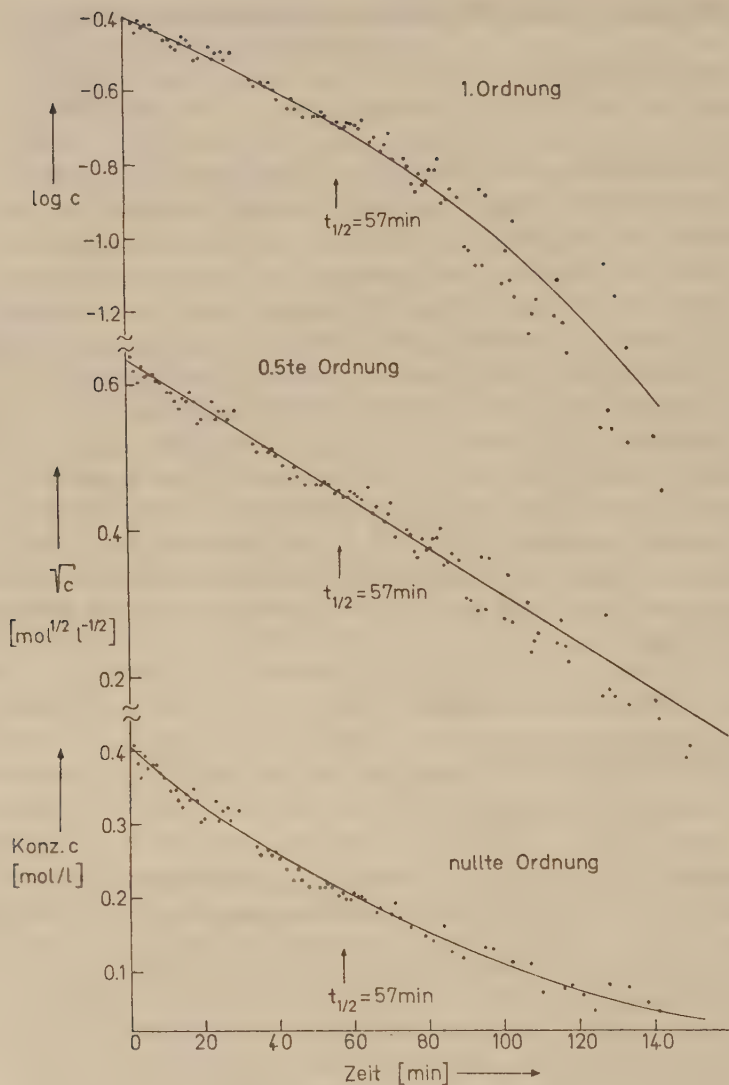


Abb. 28: Zur Bestimmung der Reaktionsordnung in 4g (Formalkonzentration $c=0.41 \text{ M}$) mit 11g (0.037 M) in THF bei 27.5°C

und der Zeit t_2 , während der $[4g]$ von a auf $a(1-y)^2$ verringert wird, gilt für die Reaktionsordnung n^{263} :

$$n = 1 + \frac{\log [(t_2/t_1 - 1)]}{\log [1/(1-y)]} \quad (33)$$

Eine Durchführung dieser Bestimmung an mehr als 20 unter verschiedensten Bedingungen gemessenen Kinetiken lieferte als Reaktionsordnung $n(4g) = 0.5 \pm 0.3$.

Daraus ist wie in Kap. 5.2.1.1. (Reaktionsordnung der Z/E-Isomerisierung in THF) zu schließen, daß im Reaktionsverlauf eine Dissoziation stattfindet. Vermutlich liegt $4g$ wie die meisten anderen Verbindungen 4 dimer vor, dissoziiert zum Monomeren und reagiert danach mit β, β -Dimethylstyrol.

Die Reaktionsordnung für β, β -Dimethylstyrol $11g$ wurde in zwei Meßreihen unterschiedlicher Konzentration an $4g$ und Lithiumbromid in der Weise ermittelt, daß zwei Vorratslösungen konstanten Gehalts an $4g$ und LiBr mit verschiedenen Mengen $11g$ versetzt wurden. $11g$ wurde dabei immer im genau bekannten Unterschub eingesetzt. Als Ergebnis erhielt ich $n(11g) = 1.0 \pm 0.15$ (siehe Tabelle 39). Hingegen beschleunigt der Zusatz des Reaktionsprodukts 95 die Umsetzung nicht.

Tabelle 39: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_p von der Konzentration an $11g$ in $[D_8]THF$ bei $26.5^\circ C$

Konz. $11g$ [M]	0.04 ^a	0.08 ^a	0.11 ^a	0.07 ^b	0.10 ^b
$10^4 k_p [\text{mol}^{\frac{1}{2}} l^{-\frac{1}{2}} s^{-1}]$	0.79	1.61	2.65	0.58	0.74
$10^3 k' = \frac{10^3 k_p}{[11g]} [\text{mol}^{-\frac{1}{2}} l^{\frac{1}{2}} s^{-1}]$	1.98	2.02	2.44	0.82	0.74

a) 0.27 M $4g$, 0.93 M LiBr; b) 0.14 M $4g$, 0.46 M LiBr

Die Tabelle 39 zeigt, daß Lithiumbromid, wie bei der Z/E-Isomerisierung der Verbindungen 4 , in THF reaktionsbeschleunigend wirkt. Dieser Effekt ist bereits in Kap. 5.5. diskutiert worden. Aus meinen Messungen ergibt sich somit analog den Überlegungen, die zur Geschwindigkeitsgleichung (26) der Z/E-Isomeri-

sierung in THF führten, folgender Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn $[R_2Li_2]$ die halbe Formalkonzentration an 4g bedeutet:

$$-d[RLi]/dt = k'[RH] \cdot [R_2Li_2]^{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

In zwei Meßreihen unterschiedlicher Konzentration an 4g und Lithiumbromid wurde die Temperaturabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit in $[D_8]THF$ untersucht. Die Aktivierungsparameter nach Arrhenius und Eyring berechnete ich mit Hilfe des Programms ACTEN¹⁹⁸; hierbei wurden der Fehler in der Temperaturmessung zu $\pm 1^\circ$ angenommen und die Fehler in k' visuell aus den $V[\underline{4g}]/\text{Zeit}$ -Diagrammen nach Gleichung (32) ermittelt.

Tabelle 40: Geschwindigkeitskonstanten k' und Aktivierungsparameter der "Vinyl-Allyl-Isomerisierung" von 4g in $[D_8]THF$

Temp. [°C]	$10^3 \cdot k'$ [mol ^{-1/2} l ^{1/2} s ⁻¹]	Aktivierungsparameter			
8 $\pm$ 1	0.96 $\pm$ 0.15 ^a	E_A	= 8.2 ($\pm$ 0.9)	kcal/mol	
27 $\pm$ 1	1.91 $\pm$ 0.35 ^a	log A	= 3.3 ($\pm$ 0.7)		
37 $\pm$ 1	3.90 $\pm$ 0.7 ^a	$\Delta H^\ddagger$	= 7.6 ($\pm$ 0.9)	kcal/mol	
51 $\pm$ 1	6.60 $\pm$ 0.15 ^a	$\Delta S^\ddagger$	= -45.3 ($\pm$ 3.0)	cal mol ⁻¹ K ⁻¹	
		$\Delta G_{27}^\ddagger$	= 21.2	kcal/mol	
27 $\pm$ 1	1.08 $\pm$ 0.15 ^b	E_A	= 10.2 ($\pm$ 0.2)	kcal/mol	
37 $\pm$ 1	1.92 $\pm$ 0.35 ^b	log A	= 4.4 ($\pm$ 0.1)		
		$\Delta H^\ddagger$	= 9.5 ($\pm$ 0.2)	kcal/mol	
		$\Delta S^\ddagger$	= -40.3 ($\pm$ 0.6)	cal mol ⁻¹ K ⁻¹	
51 $\pm$ 1	3.83 $\pm$ 0.35 ^b	$\Delta G_{27}^\ddagger$	= 21.7	kcal/mol	

a) 0.38 M 4g, 0.03 M 11g, ca. 0.6 M LiBr;

b) 0.16 M 4g, 0.03 M 11g, ca. 0.3 M LiBr.

Die oben angegebenen Aktivierungsparameter sind wegen des nicht berechenbaren Einflusses von Lithiumbromid und der Ungenauigkeit in der Konzentrationsbestimmung von 11g mit höheren Fehlern behaftet, als es die relativ geringen statistischen Fehler anzeigen.

7.4.3. Die Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel

Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit steigender Solvationskraft des Lösungsmittels stark an. Ich kann jedoch nur qualitative Aussagen machen, da die zur quantitativen Verfolgung nötigen Lösungsmittel, mit Ausnahme von $[D_8]THF$, nicht zur Verfügung standen. So bleibt 4g in Ether bei Raumtemperatur über mehrere Tage unverändert ($k'_{20^\circ} < 10^{-6} \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ s}^{-1}$). Der Zusatz geringer Mengen (< 10 Volumenprozent) Benzol zur THF-Lösung bringt keine Veränderung, bei 25 % Benzol sinkt k' um den Faktor 10-20 ($k'_{27^\circ} \approx 0.00006-0.00014 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ s}^{-1}$). Falls hierbei der Aggregationsgrad von 4g zunehmen sollte, so fördert dies die Umlagerung also nicht. Umgekehrt erzielt man eine ebenso große Beschleunigung durch Zusatz einer geringen Menge HMPT (ca. 0.1 Äquivalent bezogen auf [4g]), sodaß die Isomerisierung schon bei -18°C mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft (k'_{-18° ca. 0.0005, $\Delta G_{-18^\circ}^\ddagger$ ca. 18.7 kcal/mol).

7.4.4. Vergleich der Reaktivität von 4g mit anderen α -Aryl-vinyl-lithium-Verbindungen 4

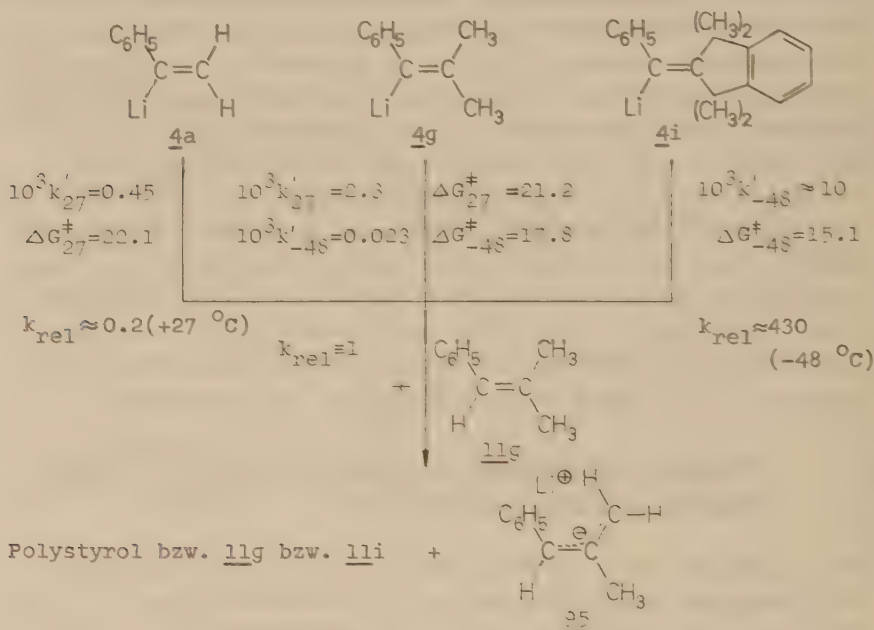
Die Geschwindigkeit der Umsetzung von β,β -Dimethylstyrol 11g mit annähernd äquimolaren Mengen α -Lithiostyrol 4g und 2(Lithio-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan 4i (siehe Schema 5) wurde bei einer geeigneten Temperatur halbquantitativ verfolgt. Da sich das Verhältnis der Konzentrationen von 4 und 11g unter diesen Bedingungen nicht ändert, gilt die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung $dx/dt = k'' (a-x)^n$ ²⁶⁴, wobei a die Anfangskonzentration von 4 und $n = n(\underline{4}) + n(\underline{11g})$ die Gesamtreaktionsordnung ist. Nach Abschätzung der Halbwertszeiten $t_{1/2}$ konnte so mit der Annahme einer Reaktion 1.5ter (4a) bzw. zweiter Gesamtordnung (4i) die Geschwindigkeitskonstante

ermittelt werden. Es gilt nämlich²⁶⁴ beim Aggregationsgrad p:

$$k'' = \frac{2^{n-1} - 1}{t_{1/2}^{(n-1)} \left[\left(\frac{4}{p} \right)^{n-1} \right]} \quad (35) \quad \text{mit} \quad k'' = k' \cdot p \quad (36).$$

Die nach Gleichung (35) und (36) erhaltenen, allerdings wenig genauen RG-Konstanten k' für 4a und 4i können nun mit den RG-Konstanten von 4g verglichen werden. Hierzu wurde $k'(\underline{4g})$ aus dem Arrheniusdiagramm entnommen.

Schema 5 :



Wie schon bei der Z/E-Isomerisierung (Kap. 5.3.) fällt die hohe Reaktionsgeschwindigkeit von 4i auf; allerdings ist der hier gegenüber 4a gefundene Faktor 2150 nur ein Minimalwert, da die Reaktion mit 11g bei -48°C schon sehr rasch ablief. Als einzige Produkte werden 11i und 95 beobachtet (NMR). Das in THF tetramere n-Butyllithium mit $k' \approx 0.001 (+27^\circ \text{C in THF})$

mit 30 % Hexan) ist praktisch ebenso reaktiv wie 4a oder 4g. Bei der Metallierung von Triphenylmethan¹⁶ reagierte Butyllithium etwa 5mal so rasch wie das tetramere Vinylolithium 4n.

7.5. Diskussion

Beim Vergleich der Deprotonierung von β,β -Dimethylstyrol 11g durch die Lithiumverbindungen 4 mit deren Z/E-Isomerisierung ergibt sich Übereinstimmung in der Reaktionsordnung, der Solvensabhängigkeit und Ähnlichkeit der Reaktivitätsabstufung. Man kann also wohl annehmen, daß in beiden Fällen dieselben Zwischenstufen durchlaufen werden. Eine Reaktion über freie Ionen läßt sich wegen der Beschleunigung durch Lithiumbromid ausschließen. Wie in Kap. 5.6. erfolgt wahrscheinlich Dissoziation des dimeren Grundzustands zum Monomeren bzw. Kontaktionenpaar (Reaktionsordnung 0.5), Bildung des solvensgetrennten Ionenpaares (stark negative Aktivierungsentropie) und anschließend Protonierung dieses 4g-Ionenpaares durch 11g. Die hohe Reaktivität des vermutlich monomeren 4i wäre damit gut vereinbar. Ganz allgemein sind monomere Lithiumverbindungen trotz geringerer Basizität oft den aggregierten basischeren Lithiumverbindungen in Metallierungsreaktionen überlegen. So deprotoniert monomeres Benzylolithium in THF Triphenylmethan schneller als das bedeutend basischere Butyllithium¹⁶.

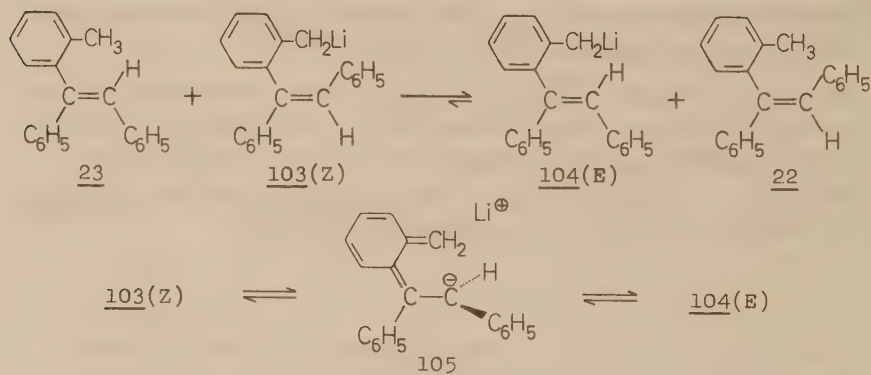
Bei vergleichbaren α -Aryl- β -alkyl-vinylolithium-Verbindungen wurde keine Vinyl-Allyl-Isomerisierung beobachtet¹⁵. Auch (Z)-1-Lithiopropen bildet in Gegenwart von Propen in THF kein Allylanion. Vielleicht liegt dies einfach daran, daß das von mir benutzte Olefin 11g besonders reaktiv ist.

8. Die Triarylvinyllithium-Verbindungen 4j und 4k:
Gleichgewichte, anionide Umlagerungen und Cyclisierungen

8.1. Anionisch katalysierte Z/E-Isomerisierung von 11j

Während sich die isomeren Olefine 22 ((Z)-11j) und 23 ((E)-11j) unter Säurekatalyse oder mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff nicht ins thermische Gleichgewicht bringen ließen, gelang dies durch Behandlung mit n-Butyllithium in Ether oder THF. Aus einem mit 23 angereicherten (ca. 60 %) Gemisch erhält man nach zweistündiger Umsetzung bei Raumtemperatur und Deuterolyse als Rohprodukt in quantitativer Ausbeute das thermodynamisch stabilere (Z)-Isomere 22. NMR-spektroskopisch kann kein Deuterium in 22 nachgewiesen werden. Da es unwahrscheinlich ist, daß die Isomerisierung 23 $\rightarrow$ 22 durch reversible Addition von n-Butyllithium an die Doppelbindung der Olefine bewirkt wird, müssen andere Katalysatoren wirksam sein. Die besten, weil langlebigen Kandidaten mit noch ausreichender Basizität sind Benzyl-lithium-Derivate, die allerdings nur in katalytischen Mengen auftreten dürfen, da kein Deuterium eingebaut wurde.

Schema 6:



In Schema 6 ist ein plausibler Mechanismus der katalytischen Z/E-Isomerisierung 22 $\rightarrow$ 23 dargestellt. n-Butyllithium erzeugt aus den Olefinen geringe Mengen der Benzylverbindungen 103 und/oder 104. Die Hauptmenge des Butyllithiums wird vom

Lösungsmittel zerstört⁷⁹. In Analogie zum Allyl-Fall (Kap. 7.) entstehen durch Protonenaustausch zwischen der Benzylolithium-Verbindung 103 und dem Olefin 23 die neue Benzylverbindung 104 und das stabilere Olefin 22. Anschließend muß der "Katalysator" 103 regeneriert werden. Daß die Benzylverbindungen in einem mobilen Gleichgewicht stehen, ist auch Voraussetzung für die in Kap. 8.3. zu erörternden Cyclisierungen von 103. Nachweisen konnte ich diese bisher unbekannte Umlagerung nicht, weil stets nur 103 zu finden war. Sie ist aber theoretisch nicht unvernünftig, wie die All-Oktett-Grenzformel 105 des Übergangszustandes der CC-Rotation zeigt.

Die obige Ummetallierung ist nicht eindeutig bewiesen. Als Alternative bietet sich die Bildung der von 22/23 abgeleiteten Vinylolithium-Verbindung 4j an, die sich aus der ungünstigen (E)-Form schnell in die (Z)-Form umlagert (s. unten). Es läßt sich aber nicht erklären, in welcher Weise 4j katalytisch wirksam sein sollte, da es nicht mit 22/23 reagiert, sondern eine rasche Umlagerung erleidet, wie in Kap. 8.3. erläutert.

Schließlich wäre es auch möglich, daß mehrfach metallierte Derivate von 11j (z.B. in Benzyl-, Vinyl- und/oder ortho-Position) die Katalyse übernehmen. Solche Verbindungen bilden sich jedoch aus 11j erst mit n-Butyllithium/TMEDA^{265,266} nach längerem Erhitzen.

Die Ursache der thermodynamischen Bevorzugung von 22 ist unbekannt. Vielleicht ist die nur bei 22 mögliche Stilben-Mesomerie entscheidend. Jedenfalls läßt sich hier verstehen, weshalb bei der radikalischen Bromierung stets nur das von 22 abgeleitete Benzylbromid 24 entsteht (Kap. 2.1.5.).

8.2. Gleichgewichtslage der Vinylolithium-Verbindungen (E)- und (Z)-4j

In Pentan beträgt die Halbwertszeit der Vinyl-Inversion mehrere Stunden. Das thermodynamisch stabilere (Z)-Isomere 107 kristallisiert aus; in den Mutterlaugen läßt sich nach Hydrolyse neben 107 auch das (E)-Isomer 106 nachweisen. Nach Versetzen dieser Mutterlaugen mit THF findet man hingegen nach wenigen Minuten bei 25 °C nur noch 107. Diese Bevorzugung des

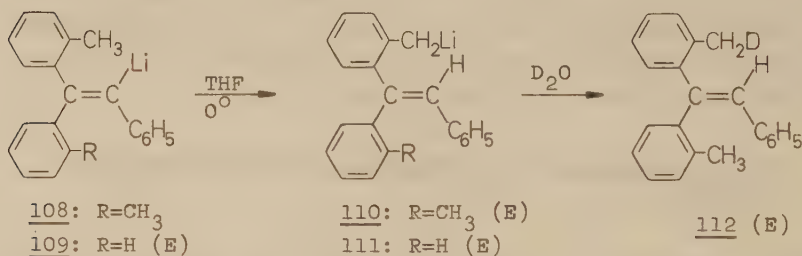


sperrigeren β -Substituenten in größerer Distanz zum Lithium erinnert an den Gleichgewichts isotopieeffekt (Kap. 4.2.), ist in dieser Größe jedoch überraschend und noch ungeklärt.

8.3. Vinyl-Benzyl-Umlagerung von 4k und 4j unter 1,5-H-Verschiebung mit anschließenden Cyclisierungen

8.3.1. 1,5-H-Verschiebung

In der β,β -Ditolyl-Reihe entfallen die vorstehend besprochenen Z/E-Isomerisierungen. 1-Lithio-2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethylen 4k (108) ist in Ether bei 20 °C längere Zeit unverändert haltbar. Zwei scharfe, getrennte Methylsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen, daß die Topomerisierungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur klein ist. In THF jedoch, wo Koaleszenz der Methylsignale bei -25 °C mit $k = 7 \text{ s}^{-1}$ beobachtet wird, lagert sich 108 schon bei 0 °C rasch (Halbwertszeit $\approx 15 \text{ min}$) in die Benzyllithium-Verbindung 110 um. Das $^1\text{H-NMR}$ -



Spektrum von 110 ist charakterisiert durch ein Methyl-Singulett, ein breites Singulett beider benzyllischer Protonen und das Multipllett des p-Wasserstoffs im $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Li}$ -Rest bei $\delta \approx 5.1$ (temperaturabhängig). Beim Abkühlen spaltet das Benzylsignal

in zwei gleich intensive, breite Singulettts auf. Wegen der schlechten Auflösung bei tiefer Temperatur kann ihre geminale Kopplungskonstante 2J nur aus der Linienbreite abgeschätzt werden; im Einklang mit Literaturangaben^{165,267} ist sie geringer als 3 Hz. Mit der Koaleszenztemperatur $T_c=261\text{ K}$ erhält man bei einer Verschiebungsdifferenz von ca. 34 Hz (60 MHz): $k_{261} \approx 75\text{ s}^{-1}$ und $\Delta G_{261}^\ddagger \approx 13\text{ kcal/mol}$; ähnliche Werte wurden für die Methylenrotation im 1-(Lithiomethyl)-naphthalin gefunden²⁶⁷.

Die Vinyl-Benzyl-Umlagerung 108 $\rightarrow$ 110 wird im Gegensatz zur bereits besprochenen Vinyl-Allyl-Isomerisierung (Kap. 7.) durch zugesetztes Olefin 11k nicht beschleunigt; sie läuft also sicherlich intramolekular ab. Unter dieser Voraussetzung muß aus der Vinylverbindung 108 die Benzylverbindung 110 (E-Konfiguration) entstehen, gleichgültig ob das Proton aus der Methylgruppe unter Retention der Vinylkonfiguration an der Vorderseite des (hypothetischen) Vinylanions angreift oder unter Inversion der Vinylkonfiguration an der Rückseite. Falls die letztere Möglichkeit überhaupt in Frage kommt, so muß sie bedeutend ungünstiger sein: Die Vinylverbindung 4j, bei der die E-Konfiguration 109 laut Kap. 8.2. im Gleichgewicht stark benachteiligt ist, lagert sich nämlich erst bei ca. 20°C mit meßbarer Geschwindigkeit (Halbwertszeit ca. 20 h) in 111 um. Auch hier tritt keine Beschleunigung durch zugesetztes Olefin 11j ein. Allerdings kann 111 nicht nachgewiesen werden, da es sich bei 20°C sofort umlagert (s. unten). 110 ist dagegen bei 0°C stabil; nach der Deuterolyse erhält man das sterisch reine Olefin 112. Seine E-Konfiguration folgt aus der hochfeldverschobenen Resonanzabsorption der nichtdeuterierten Methylgruppe; auch bei den Olefinen 11j zeigte das Isomer mit cis-Stellung der einzigen Methylgruppe zum Phenylring die höhergelegene NMR-Absorption des Methylsignals.

Als Zwischenglied der intermolekularen 1,3-H-Wanderung (Kap.7.) und der intramolekularen 1,5-H-Verschiebung wäre eine 1,4-H-Wanderung bei 2-Alkylphenyl-vinylolithium 4c, 4d und 4e denkbar. Sie tritt nicht ein und ist auch bei einem eigens konstruierten Modell vergeblich gesucht worden²⁶⁸.

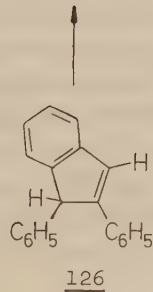
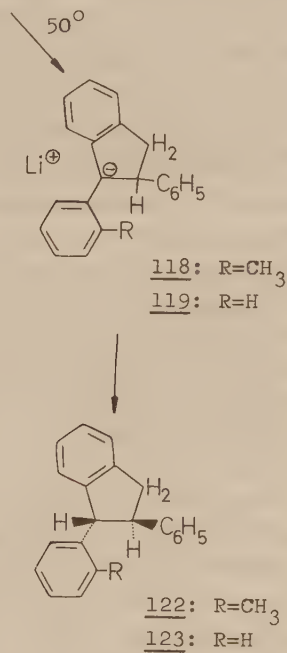
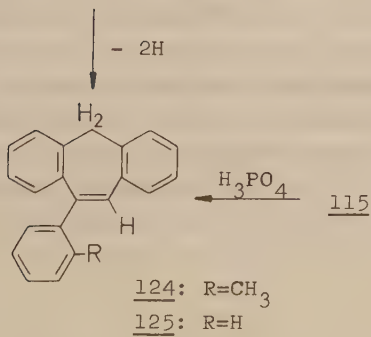
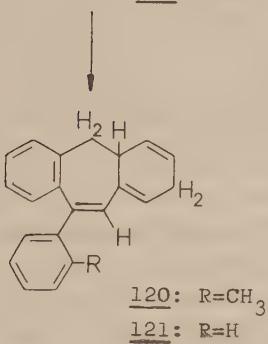
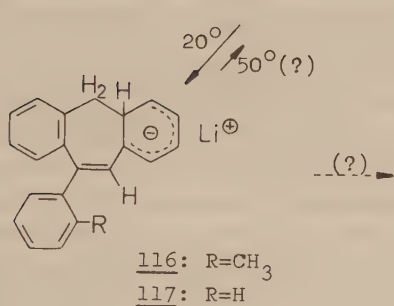
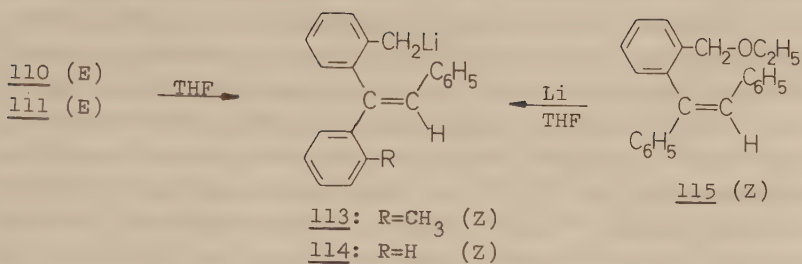
8.3.2. Cyclisierung zu 7- und 5-gliedrigen Ringen

Läßt man die bei 0 °C in THF gebildete Benzylolithium-Verbindung 110 bei Raumtemperatur stehen, so erscheint das schlecht aufgelöste NMR-Spektrum einer Zwischenstufe 116. Mit der gleichen Halbwertszeit von ca. 20 h bildet sich das analoge Anion 117, wenn man das Vinylderivat 4j (107) bei 25 °C beobachtet; hier läßt sich der ebenfalls quantitative Reaktionsverlauf am Verschwinden des 107-Methylsignals NMR-spektroskopisch gut verfolgen. Zusatz des Olefins 11k zu 110 beschleunigt die Cyclisierung erheblich.

Die Hydrolyse liefert Produkte der vermutlichen Struktur 120 bzw. 121, deren NMR-Spektren bis auf das Methylsignal in 120 völlig identisch sind. Ein kaum strukturiertes Multipllett bei $\delta = 2.87$ ppm mit der Intensität 5 (4 nach Deuterolyse) wird den sp^3 -gebundenen Protonen zugeordnet, das Einprotonensingulett bei $\delta = 6.34$ ppm dem Vinylproton am Siebenring. Ein breites Singulett bei $\delta = 5.72$ ppm mit Intensität 3 dürfte den olefinischen Protonen im Sechsring zukommen; es verschärft sich bei der Doppelresonanz erheblich, wenn bei $\delta = 2.87$ eingestrahlt wird. Signifikant ist vor allem die Intensität 9 des Aromatensignals. Da die Strukturen hieraus noch nicht eindeutig hervorgehen und beide Verbindungen autoxidabel sind, wurden die Summenformeln $C_{21}H_{18}$ (121) bzw. $C_{22}H_{20}$ (120) massenspektrometrisch ($m/e=270$ bzw. 284) und das Kohlenstoffgerüst am Beispiel 120 durch Dehydrierung zu 125 bewiesen. Das gleiche 5-Phenyl-dibenzo[a,d]cyclohepten erhielt ich bereits bei der kationischen Cyclisierung von 115 (25 in Kap. 2.1.5.). Beide erwiesen sich als identisch mit unabhängig synthetisiertem, strukturell gesichertem Material^{269,270}. Da das Tolylderivat 124 und alle seine Vorstufen die gleichen NMR-Verschiebungen zeigten, wurde auf den analogen Strukturbeweis verzichtet.

Aus sterischen Gründen kann Cyclisierung zu den Siebenringen 116 und 117 nur aus den nicht beobachtbaren (Z)-Benzylolithium-Verbindungen 113 und 114 erfolgen. Die (E)-Isomeren 110 und 111 müssen sich also zuvor in die (Z)-Isomeren umlagern, wie in Kap. 8.1. für 103 $\rightarrow$ 104 bereits vermutet. Die beschleunigende Wirkung des Olefins 11k dürfte im Schritt 110 $\rightarrow$ 113 zu suchen sein.

Schema 7:



Als einzige Benzylolithium-Verbindung ist vorstehend 110(E) nachgewiesen worden. Ob ihr (Z)-Isomer 113 im Gleichgewicht benachteiligt ist und/oder sehr rasch zu 116 cyclisiert, kann nicht entschieden werden. Im Falle der um eine Methylgruppe ärmeren Derivate läßt sich mit dem vorgeschlagenen Reaktionsverlauf gut verstehen, weshalb 117 die erste nachweisbare Zwischenstufe ist. Laut Kap. 8.2. liegt das Ausgangsmaterial vorwiegend als 107(Z) vor. Über die kleine Gleichgewichtskonzentration 106(E) = 109(E) bildet sich laut Kap. 8.3.1. durch langsame intramolekulare 1,5-H-Verschiebung erst bei +25 °C zunächst das zur Cyclisierung ungeeignete 111(E). Es entgeht dem Nachweis, da es sich vermutlich (Kap. 8.1.) rasch in 114(Z) umlagert und danach rasch zu 117 cyclisiert. Zugesetztes Olefin 11j beschleunigt wohl auch hier den zweiten, aber nicht den geschwindigkeitsbestimmenden ersten Schritt.

Wenn diese Deutung richtig ist, sollte die Cyclisierung bei unabhängig bereitetem 114(Z) rascher ablaufen; die Halbwertszeit müßte sogar diejenige des Ditolyl-Derivats 110(E) $\rightarrow$ 113 $\rightarrow$ 116 (20 h bei 25 °C) erheblich unterschreiten. Ich versuchte daher, das Benzylolithium-Derivat 114 aus anderen Vorstufen herzustellen. Das Brommethyl-Derivat 24 ist ungeeignet für den Halogen-Metall-Austausch, da es Kopplungsprodukte liefert. n-Butyllithium allein bewirkt in Ether- oder THF-Lösung lediglich Olefin-Äquilibrierung (Kap. 8.1.) des Mutterolefins 11j; es wird in Hexanlösung durch n-Butyllithium/TMEDA mehrfach metalliert, ohne zu 117 zu cyclisieren. Erst mit stöchiometrischen Mengen Kalium-tert.-butylat⁷⁹ und n-Butyllithium bildet sich aus (Z)-11j in THF langsam (2 h bei 20 °C) der Siebenring 117 (NMR) und in der Siedehitze das Folgeprodukt 119 (s. unten), womit 114 als Zwischenstufe gesichert ist. Schlüssiger ist die Spaltung des Benzylethers 115 (25), der nach Kap. 2.1.5. wahrscheinlich die erforderliche Z-Konfiguration besitzt. Er wird durch Lithium in Ether oder THF bereits bei -10 °C gespalten. Schon nach 60 min ist die Cyclisierung zu 117 in THF beendet; in Spuren entsteht das Olefin 11j, das beim Versuch in Diethylether unter gleichen Bedingungen wegen der langsameren Cyclisierung zum Hauptprodukt wird.

Somit ist der rasche Ringschluß 114 $\rightarrow$ 120 bestätigt. Anionoide Siebenring-Bildungen sind bekannt ²⁷¹⁻²⁷³, doch scheinen 116 und 117 die ersten Fälle mit Opferung aromatischer Mesomerie zu sein. Möglicherweise sind sie durch Ladungsdelokalisierung bis in die beiden Arylreste besonders stabilisiert; aus den NMR-Spektren läßt sich hierzu wenig sagen. Die nukleophile Attackierung des nichtaktivierten aromatischen Kerns ist selten; beschrieben wurden nur Sechsring-^{274,275} und Fünfring-Bildungen ^{276,277} in unpolaren Solventien. Ob das älteste Beispiel ²⁷⁸ anionoid verläuft, ist dabei offen.

Unter Rückgewinnung der Benzol-Mesomerie läuft in THF bei 50 °C eine weitere Cyclisierung ab (Halbwertszeit ca. 5 h). Ob die Anionen 118/119 dabei direkt aus 116/117 gebildet werden oder über 113/114, ist ungeklärt. Thermodynamisch wird diese irreversible Fünfring-Bildung durch die Benzhydryl-Mesomerie begünstigt, sie hat jedoch die höchste Aktivierungsschwelle in Schema 7.

Nach der Hydrolyse erkennt man NMR-spektroskopisch die quantitative Bildung des trans-1,2-Diphenylindans 123. Schon das sehr charakteristische ABMX-Spektrum spricht für Struktur und Stereochemie dieser Verbindung. Die bekannte Synthese über 126 bewies die Struktur; hierbei fiel auch das im obigen Hydrolyseprodukt nicht deutlich erkennbare, leicht abzutrennende cis-123 an.

Bis auf das zusätzliche Methylsignal besaß das nichtkristalline 122 praktisch das gleiche ¹H-NMR-Spektrum. Das spektroskopisch identische Vergleichspräparat 122 wurde durch Reduktion von 1-(2-Methylphenyl)-2-phenylinden bereitet, ohne daß die Abtrennung des cis-122 gelang.

Anscheinend ist diese Benzyllithium-Cyclisierung 113/114 $\rightarrow$ 118/119 bisher unbekannt und vergebens versucht worden ²⁷⁹. Leicht verlaufende Fünfring-Schlüsse der 5-Hexenyl-Metallverbindungen kennt man dagegen schon länger ^{280,281}.

9. Zusammenfassung

1. Der Grundzustand der α -Arylvinyllithium-Verbindungen 4 wird anhand folgender Kriterien diskutiert: Gleichgewichtsisotopieeffekt, differentiale NMR-Linienverbreiterung, ionischer Charakter und Ladungsdichten, MO-Modelle, Substituentenabhängigkeit, Reaktionsordnung.
Ausgiebige Geschwindigkeitsstudien in Abhängigkeit von Solvens und Substituenten liefern Hinweise auf die Übergangszustände bei Umlagerungen und Reaktionen von 4.
2. Substituierte und deuterium-markierte Styrole, α -Bromstyrole und Folgeprodukte der α -Lithiostyrole 4 wurden hergestellt (Schema S. 5, Schlüssel S. 6) und NMR-spektroskopisch untersucht. Die NMR-Parameter der vinylischen Protonen geben Hinweise auf die räumliche Struktur der Styrolderivate (Kap. 2.).
3. Bei den Synthesen zweier α -Bromstyrole erfolgen Ausweichreaktionen, die chemisch geklärt werden (S. 23-26). Die Konfiguration eines Triarylethylens wird durch Cyclisierung wahrscheinlich gemacht (S. 17-19).
4. Zehn neue α -Arylvinyllithium-Verbindungen 4 werden beschrieben (Kap. 3. und 4.). Die Synthesen von drei weiteren und von Natrium- oder Kaliumderivaten schlagen fehl.
5. Der bei $[\beta\text{-D}_1]\alpha$ -Lithiostyrolen 4 beobachtete Gleichgewichtsisotopieeffekt ist mit einem dimeren Grundzustand vereinbar (Kap. 4.2.). Nach vorläufigen Molekülmassen-Bestimmungen ist 4b dimer, die hochreaktive Verbindung 4i aber monomer (Kap. 4.3.).
6. Das NMR-Signal des zum Lithium cis-ständigen Vinylprotons ist in Abhängigkeit von Temperatur (S. 57, 61) und Solvens (S. 62-64) stark verbreitert. Ein dimerer Grundzustand erscheint nach Diskussion der möglichen Relaxationsmechanismen plausibel.

7. Die ^1H -NMR-Verschiebungen $\Delta\delta$ der Vinylprotonen von α -Lithiostyrolen 4 (relativ zu den analogen Styrolderivaten 11) und ihre Kopplungskonstanten 2J werden mit denen von Modellverbindungen verglichen (S. 51). Auf das σ -Orbitalsystem wirkt Lithium als elektropositiver Substituent, auf das π -System als Akzeptor. Ortho-Substituenten im Arylrest, polare Solventien und Temperaturerniedrigung (S. 52-56) verändern die NMR-Parameter in Richtung der beim Vinylianion erwarteten Werte.
8. Zahlreiche hochaufgelöste ^1H -NMR-Spektren werden analysiert (S. 67-72). Die Kopplungskonstanten aromatischer Protonen bleiben normal. Aus den Hochfeldverschiebungen $\Delta\delta$ (^1H und ^{13}C) gegenüber den Referenzolefinen 11 ist ersichtlich, daß die Ladungsdelokalisierung im Arylrest von α -Lithiostyrolen 4 in THF etwa 2/3 so stark ist wie beim Benzyllithium. Für p-Verschiebungen (^1H , ^{13}C) als Indikatoren der Ladungsdichten besteht akzeptable Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen (S. 88-92). Polare Lösungsmittel und orthogonale Einstellung der Arylreste zur Vinylebene fördern die Delokalisierung. Die geringeren Ladungsdichten in Pentanlösung gleichen denen der analogen Silicium- und Magnesiumderivate in THF (S. 72/73). Die Verschiebungen der ortho-Protonen sind Indikatoren der Orthogonalkonformation (S. 73).
9. Die Geschwindigkeitskonstanten der Z/E-Isomerisierung werden durch Linienformanalyse und Doppelresonanz (S. 94) bestimmt. Häufig erschweren mangelnde Reinheit oder thermische Instabilität die Messungen; am besten sind Proben von 4a (S. 104/105) und 4e (S. 108-110) geeignet. Mit den stark negativen Aktivierungsentropien, der ausgeprägten Solvensabhängigkeit (S. 117-123) und der 0.5ten Reaktionsordnung (S. 100-103) ist eine Folge von Dissoziations- und Ionisationsschritt vereinbar (S. 131-137). Der Kationen-Stabilisator Tris(dimethylamino)phosphinoxid (ca. 2-3 HMPT pro Lithium) erhöht die RG-Konstanten gewaltig (S. 119-127), Kaliumtert.-butylat wirkt ähnlich, ein Radikalanion bleibt ohne Einfluß (S. 129/130).

10. Sterische Belastung der α -Lithiostyrole beschleunigt die Z/E-Isomerisierung bis auf das 30000fache (S. 116/117).
11. Die Vinyl-Allyl-Ummetallierung von 4g mit dem Olefin 11g tritt überraschend leicht ein und wird durch Strukturbeweise gesichert (Kap. 7.). Wegen rascher Allyl-Allyl-Ummetallierung läßt sich der intermolekulare Mechanismus nur kinetisch beweisen. Aus den Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich die gleiche Aktivierungsentropie, 0.5te Reaktionsordnung und Solvensabhängigkeit wie bei der Z/E-Isomerisierung. Die Deprotonierung des Olefins 11g erfolgt durch 4a, 4g und n-Butyllithium vergleichbar rasch, durch 4i sehr viel schneller.
12. Beim Versuch, das Grignard-Analoge der hochreaktiven Lithiumverbindung 4i herzustellen, wird eine vermutlich radikalisch verlaufende Dimerisierung beobachtet (Kap. 6).
13. 2,2-Bis(2-methylphenyl)-1-phenylvinylolithium 4k wird beim Erwärmen mindestens dreimal umgelagert (Kap. 8.). Durch intramolekulare 1,5-H-Verschiebung (S. 156) entsteht ein Benzylolithium-Derivat, das zum Siebenring cyclisiert und dann ein Indan bildet (S. 159). Beim Monotolyl-Derivat 4j ist wie beim Olefin 11j die Z-Konfiguration stark bevorzugt (S. 154-156); die analogen elektrocyclischen Sieben- und Fünfringbildungen werden durch Strukturbeweise gesichert.

10. Experimenteller Teil

10.1. Allgemeines

10.1.1. Verwendete Meßgeräte

IR-Spektren: Gitterspektrograph Modell 125 der Firma Perkin Elmer oder Prismenspektrograph IR III der Firma Leitz.

UV-Spektren: Selbstregistrierendes UV-Spektrometer RPQ 20 (Firma C. Zeiss)

^1H -NMR-Spektren: Geräte A-60, HA-60-IL und HA-100 (Firma Varian)

Doppelresonanz: Externer Oszillator 4204 A (Firma Hewlett Packard) und Papierstreifen-Schreiber G 14 (Firma Varian) in Verbindung mit HA-60-IL.

Deuterium-Breitbandentkopplung: AM-FM Signal-Generator MS 200 (Firma Schomandl) und Verstärker 320 L (Firma ENI).

^7Li -NMR-Spektren: Gerät HA-60-IL (Firma Varian) mit einem 15.1 MHz-Sender. Die ursprüngliche Magnetfeldstärke (14.1 kGauß) wurde verringert, bis die Resonanzbedingung erneut erfüllt war (ca. 9.13 kGauß)¹¹¹.

^{13}C -NMR-Spektren: Gerät HFX-90 der Firma Bruker mit Meßfrequenz 22.63 MHz.

Massenspektren: Massenspektrograph 902 der Firma AEI.

Molekulargewichte: Dampfdruckosmometer 301 A (Firma Mechrolab).

10.1.2. Aufnahme und Auswertung der ^1H -NMR-Spektren

Chemische Verschiebungen sind in der δ -Skala in ppm gegen Tetramethylsilan TMS angegeben (feldabwärts positiv). Die hochaufgelösten Spektren für Simulation und Linienformanalysen wurden unter lösungsinterner Stabilisierung (meist am Signal des TMS) in Field-sweep-Technik aufgenommen, da hier kaum störende Phasenverzerrungen auftreten. Der Aufnahmebereich betrug meist 98 Hz (bei 60 MHz), die Registriergeschwindigkeit 0.2 bis 0.4 Hz/s.

Die Temperatur in der Sonde wurde über einen Temperaturregler

auf Schwankungen innerhalb ca. $\pm 1^\circ$ begrenzt. Die Messung der Temperatur erfolgte nach 2 Methoden:

a) Mit Hilfe eines unmagnetischen Chromel-Alumel-Thermoelements (Philips) in einem 5mm-Röhrchen mit reinem Lösungsmittel. Ein Teflongewicht hielt das Röhrchen gegen den Druck des Heizgases in der Sonde²⁸².

b) Mit Hilfe der temperaturabhängigen Verschiebungsdifferenzen der Signale von reinem Methanol (Tieftemperaturbereich) oder Ethylenglykol (Hochtemperaturbereich).

Beide Verfahren wurden unter Bedingungen (Rotationsgeschwindigkeit, Strömungsgeschwindigkeit des Heizgases) durchgeführt, die denen bei Aufnahme der Spektren möglichst ähnlich waren, und ergaben übereinstimmende Temperaturen. Die Temperaturdifferenz bei Messungen mit und ohne Deuterium-Entkopplung betrug weniger als zwei Grad.

Die Computersimulationen zur Spektrenanalyse wurden mit dem Programm LAME8⁴⁴ am Großrechner TR 440 ausgeführt, an den ein Zeichengerät gekoppelt war. Wenn nach einigen Proberechnungen Ähnlichkeit mit dem experimentellen Spektrum erreicht war, wurden möglichst viele Linien zugeordnet und schließlich auf iterativem Wege eine vollständige Simulation erzielt. Relativ hohe Linienbreiten (0.3 - 0.5 Hz) der meisten Spektren von 4 beschränkten die Genauigkeit der Linienzuordnung und führten zu höheren Standardabweichungen und rms-Werten (vgl. Tabelle 13).

Zur Konzentrationsbestimmung in Lösungen von 4 bzw. zur NMR-spektroskopischen Verfolgung der Vinyl-Allyl-Umlagerung von 4g verwendete man als externen Standard Schmelzpunktskapillaren mit reinem Chloracetonitril (s, $\delta = 4.33$ ppm), deren Signalflächen nach Eichung gegen mehrere Lösungen bekannten Gehalts an destilliertem Acetophenon einer Konzentration von 1.7-1.9M Wasserstoffatomen entsprachen. Das Restsignal des $[D_8]THF$ ($\delta = 3.63$ ppm, breites s), das in einigen Fällen als Sekundärstandard benutzt wurde, entsprach je nach Charge Konzentrationen von 0.3 bis 0.5M Wasserstoffatomen (bei "Verdünnung" durch 5-10 % TMS und die gelöste Verbindung). Bei der elektronischen Integration wurde der Mittelwert aus drei bis zehn Einzelmessungen gebildet. Wo das nicht genügend genau möglich war,

wurden die Signalflächen ausgeschnitten und gewogen.

Noch höhere Genauigkeit ließ sich bei der Bestimmung des Gleichgewichts isotopieeffekts durch totale Linienformanalyse erzielen. Die mit dem Simulationsprogramm GHS (s. unten) reproduzierten Spektren lieferten genaue Integrale und Linienbreiten und bestätigten außerdem die Lorentz-Form der NMR-Signale.

Bei einigen der später beschriebenen Lithium-Verbindungen wurden spektrale Parameter bei zahlreichen Temperaturen ermittelt, um zuverlässige Extrapolationen auf die Koaleszenztemperaturen durchführen zu können. Diese Temperaturabhängigkeiten werden in Kurzform als lineare Näherungen der Form $a+b \cdot (T-273K)$ wiedergegeben.

10.1.3. Linienformanalysen

Das Rechenprogramm GHS¹⁹³ für den ungekoppelten AB-Fall war so modifiziert, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_A und k_B (nicht k_A+k_B) als Parameter variiert wurden. Im Rechenprogramm INAB¹⁹⁴ mit $k_A=k_B$ für den gekoppelten AB-Fall ist die Eingabe unterschiedlicher Linienbreiten für den A- bzw. B-Teil nicht vorgesehen. Man simulierte daher nur jeweils eine Hälfte des AB-Spektrums mit geeigneter Linienbreite und setzte die Hälften nachträglich zusammen. Die Überprüfung der Programmänderungen erfolgte durch Vergleich mit den theoretischen Spektren des Programms DNMR3¹⁹².

10.1.4. Durchführung der Geschwindigkeitsmessungen nach der Doppelresonanzmethode

Nach Anet und Bourn¹⁹⁷ wurde in der frequency-sweep-Technik gearbeitet. Man mißt zunächst mit Hilfe eines Zählers die Resonanzfrequenz des Signals (B), das gesättigt werden soll. Nun fährt man zur Spitze des zu beobachtenden Signals (A), ohne daß dieses gesättigt wird (Senderfeldstärke H_1 klein). Nach Umschalten auf den externen Schreiber läßt sich durch sehr langsames Verändern der Frequenz von H_1 sehr gut feststellen,

ob man wirklich auf der Spitze von Signal A sitzt. Man strahlt nun das Störfeld H_2 mit der Frequenz ν_B ein und prüft erneut, ob der Schreiber noch auf der Spitze des Signals A mit der neuen Gleichgewichtshöhe sitzt. Verändert sich bei Erhöhung der Amplitude H_2 die Gleichgewichtsmagnetisierung des Signals A nicht mehr, so ist das Signal B gesättigt. Der Betrag der optimalen Feldstärke $H_2=0.75$ mGauß ließ sich über die Frequenz Ω der Torrey-Nutationen (s. unten) leicht bestimmen. Mit Einstrahlung des Störfeldes H_2 werden alle Signalhöhen geringer, sodaß das Verhältnis der beiden Gleichgewichtsmagnetisierungen $M_{\pm}^A(0)$ (vor Einstrahlen von H_2) und $M_{\pm}^A(\infty)$ (Gleichgewichtswert bei eingeschaltetem H_2) verfälscht worden wäre. Ich ließ daher den Entkopplungsschaltkreis ständig mit gleicher Amplitude auf einer Frequenz senden, die 10 oder 100 Hz abseits von ν_B lag, und schaltete erst zu Beginn der eigentlichen Messung ruckartig auf ν_B .

Nach Gleichung (16) (S. 97) ergibt sich beim Auftragen von $\log M_{\pm}(t)-M_{\pm}(0)$ gegen den Papiervorschub in mm mit einer Papiervorschubgeschwindigkeit von 3.39 mm/s:

$$k_A + \frac{1}{T_{1A}} = \frac{-2.303 \cdot \text{Steigung} [\log \text{ Einh./mm}]}{0.295 \text{ s/mm}}$$

$$= -7.80678 \cdot \text{Steigung} = s [\log \text{ B/s}]$$

Mit der zweiten Bestimmungsgleichung (14) erhält man:

$$\frac{1}{T_{1A}} = \frac{s}{1+v} \quad , \quad k_A = \frac{s}{1+v} \cdot v$$

10.1.5. Messung und Auswertung der Torrey-Nutationen

Nach Torrey¹⁴² beobachtet man bei Einstrahlung eines Radiofrequenzpulses in der Nähe der Resonanz ($\omega=\gamma H_0$) Nutationen^{143,144} des resultierenden magnetischen Moments mit der Frequenz $\Omega=2\pi\nu=[(\gamma H_1)^2 + (\gamma H_0-\omega)^2]^{1/2}$, die durch Relaxation mit dem Dämpfungsfaktor $1/T_0=1/2 \cdot (1/T_1+1/T_2)$ abklingen^{142,144}.

Zur Messung von H_1 stellt man sich mit dem externen Schreiber auf die Spitze des beobachteten Signals und vermindert die Feldstärke (H_1) auf Null. Nun wird H_1 ruckartig verstärkt und man beobachtet am externen Schreiber bei laufendem Papiervorschub die Oszillationen und deren Dämpfung. Im Resonanzfall ($\omega = \omega_0$) ist die Nutationsfrequenz proportional der Stärke von H_1 . Gute Dämpfungskurven erhält man mit möglichst vielen Schwingungsmaxima (bzw. Minima), also großem H_1 . Bei zu starkem H_1 wird andererseits die gedämpfte Sinuskurve stark verzerrt (Schreiberträgheit). Als günstig erweisen sich Feldstärken (H_1) um 0.3-0.4 mGauß. Durch Auswertung der positiven und negativen Maxima der Oszillationen erhält man zwei - im Idealfall identische - Dämpfungskurven. Die logarithmische Darstellung liefert eine Gerade, für die gilt:

$$\text{Steigung } [\log \text{ Einh./mm}] = -(1/T_1 + 1/T_2)/4.606$$

bzw. mit der zuvor angegebenen Papiergeschwindigkeit:

$$1/T_1 + 1/T_2 = -15.611 \cdot \text{Steigung } [s^{-1}].$$

Ist die Feldstärke H_1 ausreichend groß, so haben Inhomogenitäten in H_0 wegen $\gamma_{H_1} \gg (\gamma_{H_0} - \omega)$ kaum Einfluß auf die Dämpfung. Den Effekt möglicher Inhomogenitäten von H_1 kann man feststellen, wenn man die Dämpfungskurve bei verschiedenen Feldstärken H_1 aufnimmt. Ich wählte H_1 so, daß sich der Dämpfungsfaktor ($1/T_1 + 1/T_2$) nur innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 10\%$ änderte.

10.1.6. Herkunft und Reinigung der Lösungsmittel für die Verbindungen 4

Alle etherischen Lösungsmittel, nämlich Diethylether (DE), THF, Dimethoxyethan (DME) und Dioxan, wurden gegebenenfalls nach Vortrocknen mit CaCl_2 (DE) oder KOH (THF) durch eine Säule mit bas. Al_2O_3 (Merck, Akt.-Stufe I) geschickt, über dem purpurnen Natrium-Benzophenon-Radikalanion aufbewahrt und unmittelbar vor Gebrauch abdestilliert. $[\text{D}_8]\text{THF}$ (Merck Uvasol, > 98.5 % D) wurde ohne Vortrocknung in kleinen Chargen (1-5 ml) vom Radikalanion unter Vak. in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle überkondensiert.

TMEDA (Fluka) und HMPT wurden mit Natrium bis zur Blaufärbung ("gelöste Elektronen") gerührt und dann vor Gebrauch im Vak. abdestilliert. Pentan wurde mit Phosphorpentoxid vorgetrocknet und über Natrium aufbewahrt.

10.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung und Isolierung der Lithiumverbindungen 4

Alle Reaktionen wurden unter sauerstofffreiem und trockenem Stickstoff durchgeführt, den man über einen Turm mit beheiztem BTS-Katalysator (BASF) und nachgeschaltete Trockentürme geleitet hatte.

10 mMol des Vinylbromids 17 in 50 ml Pentan werden auf -75 bis -120 °C gekühlt. Aus dem Tropftrichter oder der Kolbenspritze fügt man 6-7 ml 1.7-1.8M Butyllithium in Hexan zu (Merck-Schuchardt; Gehalt an einigen Proben mit Hilfe der Doppeltitrationsmethode nach Gilman²⁸³ bestimmt). Nach ca. 60 min bei tiefer Temperatur läßt man während 1-2 Stunden auftauen und rührt bei Raumtemperatur weiter. Fällt die Lithiumverbindung kristallin aus, so filtriert man durch eine Glasfritte (G 4), wäscht mit 30 ml Pentan und trocknet auf der Fritte 15 min bei 0.01 Torr. Die pulverige Lithiumverbindung wird im Stickstoffstrom gelockert und in ein Schlenkrohr geschüttet. Fällt sie nicht kristallin aus, so wird beginnend bei ca. -40°C zunächst das Solvens, dann unter langsamer Temperatursteigerung Butylbromid im Hochvak. abgezogen. Man nimmt das zurückbleibende zähe Öl mit Pentan auf und kann es so längere Zeit aufbewahren.

Zur Abfüllung der NMR-Proben werden 2 Verfahren angewendet:

a) Ölige Lithiumverbindungen: Mit einer getrockneten Kolbenspritze wird die benötigte Menge Pentanlösung in einen Schlenkolben überführt und das Pentan im Hochvak. abgezogen. Das gewünschte Lösungsmittel wird nach Kühlung auf -20 bis -40 °C zugegeben, da sonst infolge der hohen Lösungswärme Zersetzung einträte. Man rührt unter Aufwärmen auf Raumtemperatur, bis sich alles gelöst hat, und überführt mit Hilfe einer Spritze in die NMR-Röhrchen, die zuvor mehrere Stunden bei 100 °C im

Hochvak. getrocknet und dann mit Stickstoff gefüllt wurden.

b) Kristalline Lithiumverbindungen: Auf das Schlenkrohr mit der Lithiumverbindung wird ein Kernstück aufgesetzt, dessen freies Ende zu einem Rohr mit dem Durchmesser der NMR-Röhrchen ausgezogen ist. Über einen Gummischlauch entsprechenden Durchmessers wird mit dem NMR-Röhrchen verbunden, die gewünschte Menge Lithiumverbindung vorsichtig übergeschüttet und gewogen. Der bewegliche Verbindungsschlauch ermöglicht die beliebige Unterbrechung des Abfüllvorgangs. Man stellt die Röhrchen in einen tiefgeköhlten, von unten her mit Stickstoff durchspülen Zylinder (überstehende Rohrlänge 5 cm) und spritzt Lösungsmittel, Zusätze und TMS ein.

Die Reinheit der Probe kann am Integrationsverhältnis aromatischer zu vinylischer Signale leicht kontrolliert werden.

10.3. α -Lithiostyrol 4a; Vorstufen und Derivate

Die Versuchsbeschreibungen folgen der alphabetischen Anordnung von Tabelle 1.

10.3.1. β -Deuterio-styrol [β -D₁] 11a

Nach Lit.⁶⁷ wird (E)- β -Bromstyrol (E)-30a (10 % (Z)-30a (Merck)) und die 1.5fache Menge Ethylbromid mit Magnesium in THF unter Lichtausschluß zur Grignardverbindung umgesetzt und nach der Deuterolyse 55 % [β -D₁] 11a gewonnen. Sdp. 33-35°/12 Torr (Lit.⁶⁸ 33.6°/10 Torr). Das Isomerenverhältnis beträgt E : Z $\approx$ 85 : 15.

¹H-NMR (CCl₄): δ =5.62 (d, J=17 Hz, β -H), 6.64 (d, J=17 Hz und t, J_{HD}=1.7 Hz, α -H), 7.2 (mc, C₆H₅). Zur Analyse des Aromaten-spektrums s. Tabelle 4, S. 12/13.

Arbeitet man ohne Ethylbromid in THF, so isoliert man 67 % eines 7:3-Gemisches aus [β -D₁] 11a (Isomerenverhältnis wie oben) und nicht deuteriertem Styrol 11a.

10.3.2. erythro- und threo-1,2-Dibrom-1-deutero-2-phenylethan [β -D₁] 14a

Nach der Bromierung von [β -D₁] 11a (Isomerenverhältnis siehe oben) in Schwefelkohlenstoff⁶⁸ oder besser in Chloroform erhält man 68 % erythro- und threo-[β -D₁] 14a im Verhältnis 6.5 : 3.5. Schmp. 69-70° (Ethanol) (Lit.⁶⁸ 72-73°).

¹H-NMR (CDCl₃, 27°, erythro (er) + threo (th)): δ =3.93 (d, J=10.8 Hz und t, J_{HD} $\approx$ 1.5 Hz, β -H (er)), 3.95 (d, J=5.3 Hz und t, J_{HD} $\approx$ 1.5 Hz, β -H (th)), 5.08 (d, J=10.8 Hz, α -H (er)), 5.08 (d, J=5.3 Hz und t, J_{HD} $\approx$ 1.5 Hz, α -H (th)), 7.29 (s, C₆H₅).

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von [β -D₁] 14a sind temperatur- und lösungsmittelabhängig.

Styroidibromid 14a wird in analoger Weise²⁸⁴ aus 10a mit 85 % Ausbeute gewonnen. Schmp. 71-72° (Ethanol).

¹H-NMR (CCl₄): ABX-System mit δ_A =3.91 (β -H), δ_B =3.99 (β -H), δ_X =5.05 (α -H), J_{AX}=10.75 Hz, J_{BX}=5.25 Hz, J_{AB}=10.0 Hz und δ =7.25 (s, C₆H₅).

10.3.3. α -Bromstyrol 17a und α -Brom- β -deuterostyrol [β -D₁]17a

Nach Taylor⁵⁶ erhitzt man 14a mit 2N ethanolischer KOH 10 min. auf 55-57 °C und isoliert in 55-70 % Ausbeute 17a. Sdp. 80.5 - 82.0/11 Torr (Lit.⁵⁶ 81-86°/9 Torr).

IR (Film): 3060, 3030 (CH), 1680 (C=C), Banden bei 1613, 1588, 1488, 1445, 1278, 1214, 1047, 1031, 888, 792, 768, 697 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ =5.67 (d, J=1.9 Hz, β -H), 5.98 (d, J=1.9 Hz, β -H), 7.1-7.6 (m, C₆H₅). (Zur Zuordnung der vinylischen Protonen siehe Kap. 2.2.3.; zur Analyse des ¹H-Aromatenspektrums s. Tabelle 4, S. 12/13.)

Analoge Umsetzung von [β -D₁]14a (65 % erythro, 35 % threo) liefert in gleicher Ausbeute wie bei 14a ein Gemisch aus 60-65 % (E)-[β -D₁]17a und 35-40 % (Z)-[β -D₁]17a.

¹H-NMR (CCl₄): δ =5.70 (s, 0.61 β -H), 6.03 (s, 0.39 β -H), 7.1-7.6 (m, C₆H₅).

Nach einstündigem Kochen von 14a mit ethanolischer KOH²⁸⁵ erhält man nur 15 % 17a neben viel Phenylacetylen.

10.3.4. α -Lithiostyrol 4a und β -Deutero- α -lithiostyrol [β -D₁]4a; Darstellung in Pentan

Der Metall-Halogen austausch (allgemeine Vorschrift: Kap. 10.2.) in Pentan bei -75 bis +20 °C liefert 80-95 % farbloses Pulver. Zur Bestimmung des Gehalts an Lithiumbromid wird eine gewogene Probe mit Wasser hydrolysiert. Man extrahiert die organischen Bestandteile mit Ether und titriert das Bromid in der wäßrigen Phase nach Ansäuern mit Schwefelsäure potentiometrisch als Silberbromid. Stichproben an verschiedenen Chargen von 4a ergaben 13-20 Gewichts-% LiBr.

¹H-NMR ([β -D₁]4a in Pentan mit 10-15 % Ether, 27°): δ =5.68 (s, β -H^C), 6.05 (s, β -H^T), 6.6 - 7.2 (m, C₆H₅).

¹H-NMR (4a in DME, 0°C): δ =5.30 (d, J_{Ct}=7.7 Hz, β -H^C), 5.90 (d, J_{Ct}=7.7 Hz, β -H^T), wegen starker Zersetzung keine Angabe der chem. Verschiebung des C₆H₅-Multipletts möglich.

¹H-NMR (4a in DME/Ether 1:1, 37°): δ =5.47 (d, J_{Ct}=7.0 Hz, β -H^C), 6.02 (d, J_{Ct}=7.0 Hz, β -H^T), C₆H₅: wie oben keine Angabe.

Zu den übrigen ¹H-NMR-Spektren und zu den ¹³C-Spektren s. Kap. 4.

Temperaturabhängigkeit in Ether: $J_{\text{Ct}} = 6.0 \text{ Hz}$ konstant; $\delta^{\text{t}} - \delta^{\text{C}} = 0.433 + 0.0017 \cdot (T - 273\text{K})$.

Temperaturabhängigkeit in TMEDA: $J_{\text{Ct}} = 7.1 - 0.001 \cdot (T - 273\text{K}) \text{ Hz}$;
 $\delta^{\text{t}} = 6.12 + 0.0005 \cdot (T - 273\text{K})$; $\delta^{\text{C}} = 5.43 + 0.001 \cdot (T - 273\text{K})$.

Temperaturabhängigkeit in THF/HMPT: $J_{\text{Ct}} = 7.5 - 0.011 \cdot (T - 273\text{K}) \text{ Hz}$;
 $\delta^{\text{t}} - \delta^{\text{C}} = 0.55 - 0.00067 \cdot (T - 273\text{K})$.

Zusätze geringer Mengen Dioxan oder Diethylenglykoldimethylether zu THF-Lösungen von 4a verändern die Spektren wenig, bei größeren Mengen wird die Zersetzung unter Ethylenbildung (s, $\delta = 5.33 \text{ ppm}$) so schnell, daß keine genaue Auswertung möglich ist.

10.3.5. Versuche zur Darstellung von 4a in etherischen Solventien

Bei diesen Versuchen wird die Lösung der Lithiumverbindungen zur Produktkontrolle (neben den ^1H -NMR-Spektren) in eine Suspension der hundertfachen Menge zerkleinertem Trockeneis in absol. Ether gegossen. Nach Verdampfen des CO_2 -Überschusses schüttelt man mit ca. 0.5 N NaOH aus. Die etherische Phase mit den neutralen Bestandteilen wird abgetrennt und spektroskopisch untersucht. Die wäßrige Phase wird mit konz. HCl angesäuert, mit Ether extrahiert, der Ether getrocknet und eingedampft.

Phenylpropionsäure: Schmp. $134-135^\circ\text{C}$ (aus Wasser; Lit.²⁸⁴: $136-137^\circ\text{C}$).

IR (KBr): $3300-2400$ (OH), 2220 , 2190 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1670 ($\text{C}=\text{O}$), Banden bei 1490 , 1415 , 1300 , 1210 , 920 , 753 , 680 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.2-7.8$ (m, C_6H_5), 10.5 (s, CO_2H).

2-Phenylpropensäure (Atropasäure): Schmp. $105-106^\circ\text{C}$ (Ethanol; Lit.⁵ $105.5-106.5$).

IR (KBr): $3200-2500$ (OH), 1690 ($\text{C}=\text{O}$), Banden bei 1610 , 1430 , 1310 , 1220 , 970 , 900 , 775 , 705 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.98$ (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $\beta\text{-H}$), 6.52 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $\beta\text{-H}$), 7.37 (mc, C_6H_5), ca. 10.0 (s, CO_2H).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ (148.2)	Ber.	C	72.97	H	5.44
	Gef.	C	73.25	H	5.40

10.3.5.1. Umsetzung von 17a mit metallischem Lithium

Diethylether: Nach Umsetzung bei 20° enthält die neutrale Phase nur Polymeres, die saure Phase ein öliges Gemisch aus ca. 33 % Atropasäure und 67 % Phenylpropiolsäure (NMR). Die Reaktion bei 8-10 °C⁷⁶ führt zu einem Gemisch mit nur 10 % Atropasäure. DME: Neben Polystyrol wird reine Phenylpropiolsäure vom Schmp. 129-130° (Wasser) isoliert.

10.3.5.2. Umsetzung von 17a mit n-Butyllithium

Diethylether: Halogen-Metall-Austausch bei -30 bis -40 °C⁵ ergibt ein Gemisch aus Atropasäure und Phenylpropiolsäure im Verhältnis 1:2. Bei -75 °C erhält man beide Säuren zu gleichen Teilen.

Diethylenglykoldimethylether: Die saure Phase enthält reine Phenylpropiolsäure, die Neutralphase kaum Polymeres, sondern das Kopplungsprodukt 2-Phenyl-1-hexen 55a.

¹H-NMR (CCl₄): δ =0.5-1.9 (m, nC₃H₇), 2.65 (breites t, J=7 Hz, allyl. CH₂), 5.08 (mc, ²J $\approx$ 1.7 Hz, ⁴J $\approx$ 1.7 Hz, β -H), 5.23 (mc, ²J $\approx$ 1.7 Hz, ⁴J $\approx$ 0.5 Hz, β -H), 6.8-7.6 (m, C₆H₅).

10.3.6. (Z)- und (E)- α,β -Dideuterostyrol [α,β -D₂] 11a

a) 120 mg [β -D₁]4a werden in 5 ml Pentan aufgeschlämmt und dann in einen hohen Überschuß Deuteriumoxid gespritzt. Das Rohprodukt löst sich in Pentan und wird abgetrennt.

¹H-NMR (Pentan): δ =5.07 (t, ³J_{HD} $\approx$ 1.7 Hz, 0.61 β -H^C), 5.58 (t, ³J_{HD} $\approx$ 2.5 Hz, 0.39 β -H^t), 6.7-7.4 (m, C₆H₅).

Damit ist das Isomerenverhältnis des Ausgangsmaterial [β -D₁]17a (Kap. 10.3.3.) erhalten geblieben.

b) Eine NMR-Probe in Pentan/Ether (Kap. 10.3.4.) wird nach Äquilibrierung mit 0.05 ml Deuteriumoxid im NMR-Röhrchen zer-
setzt.

¹H-NMR (Pentan/Ether): δ =5.08 (0.46 β -H^C), 5.60 (0.54 β -H^t). Deuterolyse einer THF-Lösung von [β -D₁]4a führt zu einem Produkt gleichen Isomerenverhältnisses.

10.3.7. Qualitative Abschätzung der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen (Z)- und (E)-[β -D₁]₄a in Pentan/Ether (vgl. Tabelle 29, S. 117)

87 mg [β -D₁]₄a werden zunächst in ca. 0.5 ml Pentan aufgeschlämmt und dann mit so viel Ether (~0.06 ml) versetzt, daß sich alles löst. Die Temperatur wird dabei immer unter -40 °C gehalten. Nach einigen ¹H-NMR-Messungen bei tiefer Temperatur verfolgt man die Gleichgewichtseinstellung durch Integration der Vinylprotonensignale. Z/E-Verhältnis (Std. bei +20 °C): 57/43 (1 h), 52/48 (4 h), 49/51 (18 h).

10.3.8. Di- α -styrylquecksilber

Analog Lit.¹³ werden ₄a und Quecksilber-(II)-chlorid in Ether bei -40 °C in 40 % Ausbeute zur Quecksilberverbindung umgesetzt. Schmp. 65-67° (Ethanol; Lit.⁷⁶ 68-69°). Eine vollständige Reinigung gelingt nicht.

Die Reaktion der Quecksilberverbindung mit metall. Lithium erbringt in verschiedenen Lösungsmitteln nur Polymeres.

¹H-NMR (CCl₄): δ =5.17 (d, J=1.8 Hz, β -H), 5.97 (d, J=1.8 Hz, β -H), 7.18 (mc, C₆H₅).

C₁₆H₁₄Hg (406.9) Mol.-Masse. 364 (osmometr. in Benzol)

10.3.9. β -Deutero- α -(trimethylsilyl)-styrol

1.02 g (9.2 mmol) [β -D₁]₄a werden in 30 ml Ether bei -70 °C mit einem Überschuß Trimethylchlorsilan versetzt. Erst nach dem Auftauen entfärbt sich die Lösung. Man arbeitet alkalisch auf und destilliert 42 % Silylverbindung bei 40-60° Badtemp./12 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ =0.19 (s, CH₃), 5.55 (s, 0.48 β -H^C), 5.75 (s, 0.52 β -H^T); nicht deuteriert: ²J_{ct}=3.3 Hz.

Analyse des ¹H-Aromatenspektrums (LAMB8⁴⁴): δ =7.0668(5) (2-H und 6-H), 7.1841(5) (3-H und 5-H), 7.1060(8) (4-H); J_{2,3}=J_{5,6}=7.43(4) Hz, J_{2,4}=J_{4,6}=1.22(3) Hz, J_{2,5}=J_{3,6}=0.69(4) Hz, J_{2,6}=2.03(6) Hz, J_{3,4}=J_{4,5}=7.42(3) Hz, J_{3,5}=1.46(8) Hz; rms=0.0793. MS (70 eV): m/e=177 (M⁺, 67 %), 162 (97 %), 147 (28 %), 135 (63 %), 105 (10 %), 75 (28 %), 73 (100 %).

Dieselbe Verbindung isoliert man in guter Ausbeute nach mehrstdg. Erwärmen der deuterierten Grignardverbindung mit Trimethylchlorsilan in THF. Sie tauscht mit Trifluoressigsäure das Deuterium nicht rasch aus. Hydrolyse mit verd. Natronlauge ergibt Styrol.

10.3.10. α -Styrylmagnesiumbromid 58a und $[\beta\text{-D}_1]$ 58a

Magnesiumspäne (21 mmol) werden vorgelegt und 17a bzw. $[\beta\text{-D}_1]$ -17a (20 mmol) in 40-50 ml des gewählten Lösungsmittels zuge- tropft. Die Reaktion startet schnell. Nach 2-4 Stunden bei 20° wird eine NMR-Probe entnommen und der Rest wie bei 10.3.5. oder durch Einleiten von gasförmigem Kohlendioxid bei 5 °C carboxy- liert.

Diethylether:

$^1\text{H-NMR}$: δ =5.35 (d, J=5.5 Hz, $\beta\text{-H}$), 5.87 (d, J=5.5 Hz, $\beta\text{-H}$), 7.05 (mc, C_6H_5).

Nach der Carboxylierung enthält die Neutralphase Styrol 11a und wenig Polymeres, die saure Phase 50 % relativ reine Atropa- säure (vgl. 10.3.5.).

THF:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\beta\text{-D}_1]$ 58a): δ =5.25 (s, 0.5 $\beta\text{-H}^C$), 5.80 (s, 0.5 $\beta\text{-H}^T$), 7.0 (mc, C_6H_5); $^2\text{J}_{\text{ct}}$ =6.0 Hz bei der undeuterierten Verbindung. Die Carboxylierung liefert 61 % Atropasäure.

Dioxan:

17a und Magnesium können in Dioxan nicht zur Reaktion gebracht werden. Zieht man aus einer etherischen Grignardlösung das Lö- sungsmittel ab, so entsteht beim Versetzen mit Dioxan eine gallertartige braune Masse. Nach der Carboxylierung erhält man wieder Styrol und Atropasäure. Dioxan-Zusatz zu THF-Lösungen (bis zu 50 Vol.%) bringt keine Änderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bei Raumtemp.

10.3.11. α -Styrylnatrium und α -Styrylkalium

Nach Umsetzungen von 17a mit Natriumdispersion, Natrium und Anthracen²⁸⁶ oder Butylnatrium sowie von Di- α -styrylquecksilber mit Natriumdispersion konnte die erwünschte Natriumverbindung

NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Die Carboxylierung zeigte, daß die Natriumverbindung wohl entstanden war (Styrol in der Neutralphase), sich dann aber zersetzte, da keine Atropasäure isoliert werden konnte. Durch Rühren von Lösungen von 4a in Ether oder THF mit Natriumamalgam erhielt man Lösungen, die 2-5 % Natrium (flammenphotometrisch bestimmt) enthielten. Da sich die ^1H -NMR-Spektren kaum verändert hatten, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet. Analoge Versuche zur Darstellung der Kaliumverbindung erbrachten nur polymere Produkte.

10.3.12. α -Piperidinostyrol 57

Am Wasserabscheider werden 0.2 mol Acetophenon mit 0.3 mol Piperidin und 0.1 g p-Toluolsulfonsäure in 150 ml Benzol 64 h erhitzt. Zweimalige fraktionierte Destillation liefert das fast reine Enamin 57 mit Sdp. $106-122^\circ/12$ Torr (Lit.²⁸⁷ $78-79^\circ/0.3$ Torr) in 6 % Ausbeute.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=1.53$ (mc, 6 β - und γ -H im Piperidin-Teil), 2.77 (mc, 4 α -H im Piperidin-Teil), 4.11 (s, schwach verbreitert, olef. β -H), 4.21 (s, olef. β -H, $^2J=0$), 7.25 (mc, C_6H_5) Bei -50°C unverändert.

10.3.12.1. $[\beta\text{-D}_1]\alpha$ -Piperidinostyrol $[\beta\text{-D}_1]57$

Die Literaturangaben²⁸⁸ zur Herstellung von deuteriertem Acetophenon sind umständlich. Wir haben Acetophenon durch Erhitzen mit $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$ in THF partiell deuteriert (65 min. 75°C , Deuterierungsgrad ca. 80 %) und wie oben zum Enamin kondensiert. Die Synthese gelingt aber viel einfacher, wenn man Deutero-trifluoressigsäure aus Trifluoracetanhydrid bereitet und bei Raumtemp. auf α -Piperidinostyrol einwirken läßt. Der Deuteriumeinbau wird NMR-spektroskopisch an der Abnahme beider Olefinsignale erkannt. Unabhängig vom D-Einbau ist das Flächenverhältnis stets 1.00 ± 0.05 . Wieder ist das Hochfeldsignal geringfügig verbreitert.

Den gleichen Effekt der schwachen Verbreiterung des Hochfeldsignals zeigt auch 1-tert.-Butyl-1-dimethylaminoethylen²⁸⁹.

$^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta=1.13$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.50 (s, 2 N- CH_3), 4.28 (s, schwach verbreitert, olef. H), 4.52 (s, olef. H, $^2\text{J}=\text{O}$).

Über die Zuordnung der Olefinsignale ist praktisch nichts bekannt. Die Kopplung zum trans-ständigen Stickstoff ist bei Vergleichsverbindungen doppelt so groß wie die zum cis-ständigen 91, 290, doch sind die chemischen Verschiebungen der Olefinprotonen kaum verschieden.

10.3.13. Lithiumphenylacetylid 54a

Die Deprotonierung von Phenylacetylen (20 mmol) mit Butyllithium in Pentan bei 0 °C führt nach 15 Stunden Rühren bei 20 °C zu 86 % 54a als farblosem Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta=6.8-7.5$ (m, C_6H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$: s. Kap. 4., Tabelle 14.

Die Carboxylierung ergibt 37 % Phenylpropioisäure. Schmp. 130-133 °C (Ethanol/Wasser; Lit.²⁸⁴ 136-137°).

10.4. α -Lithio-4-methylstyrol 4b und Vorstufen

10.4.1. α -Chlor-4-methylstyrol 12b

Man tropft zur Suspension von 40.0g (198 mmol) Phosphorpentachlorid in 50 ml trockenem Benzol unter Eiskühlung eine Lösung von 149 mmol p-Methylacetophenon in 50 ml Benzol, wobei die Innentemperatur nicht über 10 °C steigen soll. Nach 6 Stunden Rühren (anfangs unter Eiskühlung) gießt man in Eiswasser, rührt eine Stunde und trennt die Benzolphase ab. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Ether extrahiert, die gesammelten organischen Phasen mit 2 N NaOH und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Unumgesetztes Keton wird durch Säulenchromatographie (bas. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CCl}_4$) abgetrennt. Die Destillation ergibt 46 % 12b vom Sdp. 91-97°/13 Torr (Lit.⁵⁸ 81-83°/10 Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=2.29$ (s, p- CH_3), 5.37 (d, $\text{J}=1.5$ Hz, $\beta\text{-H}$), 5.61 (d, $\text{J}=1.5$ Hz, $\beta\text{-H}$), 7.22 (mc, C_6H_4).

Die Umsetzung des Ketons mit PCl_5 ohne Lösungsmittel^{58,291} verlief mit schlechter Ausbeute.

10.4.2. 4-Methylphenylacetylen 15b

Nach 12 h Kochen von 12b mit Natriumamid in THF isoliert man 80 % 15b. Sdp. 80-96°/30 Torr (Lit.⁵⁸ 79-82°/31-33 Torr, Lit.²⁹¹ 66-67°/18 Torr). Zur HBr-Addition vgl. 10.4.6.

¹H-NMR (CCl₄): δ =2.31 (s, p-CH₃), 2.88 (s, C $\equiv$ C-H), 7.16 (mc, C₆H₄).

Die Chlorwasserstoffeliminierung durch Kochen von 12b mit festem KOH in Ethanol^{58,291} oder durch Destillation von 12b über KOH bei 100 Torr verlief unvollständig.

10.4.3. d,l-1-(4-Methylphenyl)-ethanol 8b

4-Methylacetophenon wird abweichend von der Vorschrift²⁹² mit Lithiumalanat in THF reduziert. Man gewinnt 73 % 8b, Sdp. 102-106°/13 Torr (Lit.²⁹³ 120°/19 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): δ =1.27 (d, J=6.5 Hz, β -CH₃), 2.20 (s, p-CH₃), 3.03 (s, breit, OH), 4.62 (q, J=6.5 Hz, α -H), 7.00 (mc, C₆H₄).

10.4.4. 4-Methylstyrol 11b

Nach Brooks²⁹⁴ erhitzt man 8b mit 1 Gewichtsprozent trockenem Kaliumhydrogensulfat und der gleichen Menge Hydrochinon bei 100-110 Torr auf 150 °C und erhält 68 % 11b. Sdp. 55-62°/12 Torr (Lit.^{292,293} 63°/15 Torr).

¹³C-NMR- und ¹H-Aromatenspektren siehe Kap. 2.1.

¹H-NMR (CCl₄): δ =2.23 (s, CH₃), 5.07 (dd, J=10.5 und 1.3 Hz), 5.55 (dd, J=17.5 und 1.3 Hz), 6.58 (dd, J=17.5 und 10.5 Hz), 7.08 (mc, C₆H₄).

10.4.5. 1,2-Dibrom-1-(4-methylphenyl)ethan 14b

Die Bromierung von 11b in CCl₄ ergibt nur 20 % 14b. Schmp. 42-43 °C (Methanol; Lit.²⁹⁵ 45 °C).

¹H-NMR (CCl₄): δ =2.35 (s, p-CH₃); ABX-System mit δ_A =3.93 (β -CH), δ_B =4.01 (β -CH), δ_X =5.05 (α -CH), J_{AX}=4.7 Hz, J_{BX}=11.3 Hz, J_{AB}=10.0 Hz; δ =7.10 (mc, C₆H₅) (vgl. Lit.^{295a}).

Führt man die Reaktion mit Bromüberschuß durch oder steigt die

Reaktionstemperatur, so erhält man ein Gemisch aus 14b und 1,2-Dibrom-1-(4-brommethyl-phenyl)-ethan 28. Aufnehmen mit Methanol liefert ein 1:1-Gemisch aus 14b und 28 in Form farb- loser Blättchen. Schmp. 59-62° (Methanol); an bas. Al_2O_3 chro- matographisch nicht trennbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): ABX-System mit Verschiebungen und Kopplungskon- stanten wie 14b; $\delta=4.38$ (s, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 7.28 (s, C_6H_4).

10.4.6. α -Brom-4-methylstyrol 17b

10.4.6.1. Aus 14b

Das vorstehende Gemisch liefert mit ethanolischer KOH wie bei 10.3.3. ein Gemisch aus 17b und 4-Ethoxymethyl- α -bromstyrol 29, das sich destillativ nicht vollständig trennen läßt. Man erhält ca. 40 % stark angereichertes 17b (Sdp. 102-124°/13 Torr) und in Nachlauf und Rückstand ebenfalls stark angereichertes 29. Sdp. 124-136°/13 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) von 29: $\delta=1.18$ (t, $J=7.0$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.47 (q, $J=7.0$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 4.42 (s, benzyl. CH_2), 5.68 (d, $J=1.8$ Hz, olef. $\beta\text{-H}$), 6.03 (d, $J=1.8$ Hz, olef. $\beta\text{-H}$), 7.33 (mc, C_6H_4).

10.4.6.2. Aus 15b

2.6 g (22.4 mmol) 15b in 30 ml absol. Chloroform werden bei 20 °C zu 350 ml an Bromwasserstoff gesättigtem Chloroform (ca. 40 mmol HBr) getropft. Man rührt eine Stunde, destilliert Chloroform und überschüssiges HBr ab, nimmt in Ether auf, wäscht neutral und trocknet über Magnesiumsulfat. Spuren an Keton lassen sich durch Destillation abtrennen und man erhält 86 % 17b als gelbes Öl vom Sdp. 94-96°/12 Torr.

IR (Film): 3025 (C-H), 2918 (C-H), 1608 (C=C), Banden bei 1507, 1218, 1208, 1184, 1060, 1019, 882, 820, 743, 712 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=2.28$ (s, CH_3), 5.65 (d, $J=1.7$ Hz), 5.98 (d, $J=1.7$ Hz), 6.98 und 7.33 (mc, C_6H_4 , vgl. Tabelle 4).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}$ (197.1)	Ber.	C	54.85	H	4.60
	Gef.	C	54.80	H	4.78

Die Bromwasserstoffanlagerung in Eisessig/Wasser führt zu rei- nem 4-Methylacetophenon.

10.4.7. α -Lithio-4-methylstyrol 4b

Nach Umsetzung von 17b mit n-Butyllithium bei -100 bis -110 °C (allgemeine Vorschrift Kap. 10.2.) in Pentan erhält man 64.5 % 4b als farbloses Pulver. Lithiumbromidgehalt (bestimmt wie bei 10.3.4.): 16-18 Gew.%. Bei -75 °C wird nur das Acetylid 54b erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$: s. Kap. 4.

Mol.-Masse in THF: s. Kap. 4.3.

10.5. α -Lithio-2-methylstyrol 4c und Vorstufen

10.5.1. 2-Methylacetophenon 9c

Man kocht o-Tolunitril 6c mit Methylmagnesiumjodid in Toluol 15 Stunden²⁹⁶, verseift das entstandene Ketimin-Salz mit heißer Salzsäure und erhält 55 % 9c. Sdp. $85-87^\circ/12$ Torr (Lit.²⁹⁶ $93-95^\circ/13$ Torr)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=2.48$ (s, 2-CH_3 und $\beta\text{-CH}_3$), $7.0-7.75$ (m, C_6H_4). Durchführung der Reaktion in Ether ergab bei geringem Umsatz nur 7 % 9c.

10.5.2. d,l-1-(2-Methylphenyl)-ethanol 8c

Die Reduktion von 9c mit Lithiumalanat in THF liefert 74 % 8c. Sdp. $110-150^\circ$ (Bad)/12 Torr (Lit.²⁹⁷ $107.8-108^\circ/20$ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=1.34$ (d, $J=6.5$ Hz, $\beta\text{-CH}_3$), 2.00 (s, breit, O-H), 2.27 (s, 2-CH_3), 4.94 (q, $J=6.5$ Hz, $\alpha\text{-H}$), 6.3-7.5 (m, C_6H_4).

10.5.3. 2-Methylstyrol 11c

Durch Wasserabspaltung aus 8c wie bei 10.4.4. erhält man 80 % 11c. Sdp. $135-145^\circ/120$ Torr (Lit.²⁹⁷ $170-174^\circ$, Lit.²⁹⁸ $75-78^\circ/21$ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=2.30$ (s, 2-CH_3), 5.18 (dd, $J=10.9$ und 1.75 Hz), 5.52 (dd, $J=17.5$ und 1.75 Hz), 6.85 (dd, $J=17.5$ und 10.9 Hz), 7.1 (mc, Aromatenspektrum, s. Kap. 2.1., Tabelle 4).

10.5.4. α -Chlor-2-methylstyrol 12c

Nach der Umsetzung von 2-Methylacetophenon und Phosphorpentachlorid wie bei 10.4.1. isoliert man 52 % 12c vom Sdp. 71-79°/12 Torr (Lit.⁵⁷ 80-95°/15 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): δ =2.38 (s, 2-CH₃), 5.25 (d, J $\approx$ 1.1 Hz, β -H), 5.56 (d, J $\approx$ 1.1 Hz, β -H), 7.10 (mc, C₆H₄).

10.5.5. 2-Methylphenylacetylen 15c

Die Chlorwasserstoffeliminierung aus 12c mit Natriumamid in THF wie bei 10.4.2. ergibt 64 % 15c. Sdp. 50-52°/12 Torr (Lit.⁵⁷ 49-50°/13 Torr). In Ether verläuft die Eliminierung sehr langsam.

¹H-NMR (CCl₄): δ =2.43 (s, 2-CH₃), 3.13 (s, C $\equiv$ C-H), 7.13 (mc, C₆H₄).

10.5.6. 1-Deutero-2-(2-methylphenyl)-acetylen [β -D]15c

Man deprotoniert 15c in Ether mit n-Butyllithium bei -78 °C, erwärmt auf Raumtemperatur und zersetzt mit überschüssigem Deuteriumoxid. Ausbeute 90 %; Deuterierungsgrad > 95 % (IR- und NMR-spektroskopisch).

10.5.7. α -Brom-2-methylstyrol 17c und α -Brom- β -deutero-2-methylstyrol [β -D₁]17c

3.55 g (30.6 mmol) 15c werden in 50 ml Eisessig gelöst und mit Natriumbromid gesättigt. Man tropft nun einen 2-3fachen Überschuß 48-proz. Bromwasserstoffsäure zu, die vorher durch Zugabe einiger Körnchen Kaliumhydrogensulfit von Bromspuren befreit wurde, rührt 30 min. bei Raumtemperatur und erhitzt weitere 30 min. am Dampfbad. Anschließend gießt man in 250 ml Wasser, ethert aus, wäscht gründlich mit 2 N Natronlauge und Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Das Rohprodukt wird über eine kurze Säule mit bas. Aluminiumoxid (CCl₄) vom Nebenprodukt 2-Methylacetophenon 9c abgetrennt und destilliert: 71 % 17c vom Sdp. 87-89°/12 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=2.32$ (s, 2-CH_3), 5.60 (d, $J=1.2$ Hz, $\beta\text{-H}$), 5.75 (d, $J=1.2$ Hz, $\beta\text{-H}$), 7.05 (mc, C_6H_4).

$[\beta\text{-D}_1]_{15}\text{c}$ liefert hierbei ein Gemisch aus ca. 30 % nicht deuteriertem 17c und 70 % $[\beta\text{-D}_1]_{17}\text{c}$ im Isomerenverhältnis Z/E=41:59.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) von $[\beta\text{-D}_1]_{17}\text{c}$: $\delta=2.29$ (s, 2-CH_3), 5.53 (s, 0.4 $\beta\text{-H}$ (Z)), 5.70 (s, 0.6 $\beta\text{-H}$ (E)), 7.02 (mc, C_6H_4).

10.5.8. α -Lithio-2-methylstyrol 4c und β -Deutero- α -lithio-2-methylstyrol $[\beta\text{-D}_1]_{4\text{c}}$

Nach Umsetzung von 17c mit n-Butyllithium in Pentan beginnend bei -78°C (allgemeine Vorschrift: Kap. 10.2.) isoliert man 4c bzw. $[\beta\text{-D}_1]_{4\text{c}}$ als gelb-rotes glasig erstarrendes Öl. Diese Öle enthalten noch Butyllithium und ca. 15 % β -Lithio-2-methylphenylacetylid 54c (NMR-Integration).

In einer NMR-Probe, deren Gehalt an 4c durch Integration gegen eine geeichte Kapillare mit Chloracetonitril bestimmt worden war, wurde der Lithiumbromidgehalt wie bei 10.3.4. zu ca. 20 Molprozent titriert.

$^1\text{H-NMR}$: s. Kap. 4. Temperaturabhängigkeit in THF: $J_{\text{ct}}=8.0-0.01\cdot(T-273\text{K})$ Hz; $\delta^{\text{t}}=5.68+0.0017\cdot(T-273\text{K})$; $\delta^{\text{c}}=5.18+0.0023\cdot(T-273\text{K})$.

10.5.9. (Z)- und (E)- α,β -Dideutero-2-methylstyrol $[\alpha,\beta\text{-D}_2]_{11}\text{c}$

Eine $^1\text{H-NMR}$ -Probe von $[\beta\text{-D}_1]_{4\text{c}}$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (laut computersimuliertem Spektrum 47 % (Z) und 53 % (E)) wurde bei -22°C mit $50\ \mu\text{l}$ Deuteriumoxid versetzt und sofort erneut vermessen.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -22°C , D-entkoppelt): $\delta=2.27$ (s, 2-CH_3), 5.18 (s, 0.45 $\beta\text{-H}$), 5.59 (s, 0.55 $\beta\text{-H}$), 7.17 (mc, C_6H_4 , viel Polymeres mit breiter Aromatenabsorption).

10.6. α -Lithio-2,6-dimethylstyrol 4d und Vorstufen

10.6.1. 2,6-Dimethylbrombenzol 5d

Die Zersetzung von 2,6-Dimethyl-benzoldiazoniumbromid nach Literaturangaben²⁹⁹ erbrachte 50 % 5d . Sdp. $78\text{-}83^\circ/12$ Torr

Lit.²⁹⁹ 203.3-204.5).

¹H-NMR (CCl₄): δ =2.38 (s, 2 CH₃), 6.94 (s, C₆H₃).

10.6.2. d,l-1-(2,6-Dimethylphenyl)-ethanol 8d

Aus 0.16 mol Magnesium und 27.8 g (0.15 mol) 5d wird durch 7stdg. Kochen in 200 ml Ether das Grignard-Reagenz hergestellt. Anschließend tropft man unter Wasserkühlung 7.9 g (0.18 mol) Acetaldehyd in 60 ml Ether zu, rührt 0.5 h bei 20 °C und kocht 1 h. Nach saurer Aufarbeitung wird das kristalline Rohprodukt destilliert (Sdp. 112-116°/12 Torr; Lit.³⁰⁰ 112-117°/10 Torr) und dann aus niedrigsiedendem Petrolether umkristallisiert. Man erhält 49 % farblose Würfel. Schmp. 66-67.5° (Petrolether; Lit.³⁰¹ 66-67°; Lit.³⁰⁰ 68.5-69.5°).

¹H-NMR (CCl₄): δ =1.31 (d, J=7 Hz, β -CH₃), 2.30 (s, 2,6-(CH₃)₂), 3.06 (s, breit, OH), 5.15 (q, J=7 Hz, α -H), 6.82 (mc, C₆H₃).

10.6.3. 2,6-Dimethylstyrol 11d

8d wird nach Literaturangaben^{294,300} mit KHSO₄ dehydratisiert. Ausbeute 68-84 %, Sdp. 95-100°/20 Torr (Lit.³⁰⁰ 65-66°/10 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): δ =2.22 (s, 2 CH₃), 5.13 (dd, J=17.8 und 2.4 Hz), 5.42 (dd, J=11.7 und 2.4 Hz), 6.60 (dd, J=17.8 und 11.7 Hz), 6.85 (s, C₆H₃). Vgl. auch Kap. 2.1., Tabelle 3 und 4.

10.6.4. 1,2-Dibrom-1-(2,6-dimethylphenyl)-ethan 14d

11d wird nach Literaturangaben³⁰⁰ in Ether bromiert; Ausbeute 99 % brauner Festkörper, der ohne Reinigung weiter verarbeitet wird. (Lit.³⁰⁰: Schmp. 48-50°).

¹H-NMR (CCl₄): δ =2.33 (s, CH₃), 2.48 (s, CH₃), ABX-Spektrum: AB-Teil zentriert um δ =4.06 (J_{AB} ca. 10 Hz, β -CH₂), X-Teil bei δ =5.65 (α -H), 6.94 (mc, C₆H₃). Die Signale der o-Methylgruppen koaleszieren wegen der Rotationshinderung des Dibrommethyl-Substituenten erst bei ca. +68 °C.

10.6.5. (E)- β -Brom-2,6-dimethylstyrol 30d

Die Bromwasserstoffabspaltung aus 14d mit 2 N ethanolischer KOH wie bei 10.3.3. führt zu reinem 30d (olefinische trans-Kopplung).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=2.22$ (s, $2,6-(\text{CH}_3)_2$), 6.16 (d, $J=14$ Hz, $\beta\text{-H}$), 6.92 (s, C_6H_3), 7.02 (d, $J=14$ Hz, $\alpha\text{-H}$).

10.6.6. 2,6-Dimethylphenylacetylen 15d

8.55 g (29 mmol) rohes 14d aus 10.6.4. werden in 100 ml THF mit einem hohen Überschuß toluolfeuchten Natriumamids 17 h gekocht. Wäßrige Aufarbeitung und Destillation ergibt 58 % 15d als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $83\text{--}84^\circ/15$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=2.43$ (s, 2 CH_3), 3.38 (s, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 7.02 (mc, C_6H_3).

10.6.7. β -Deutero-2,6-dimethylphenylacetylen [$\beta\text{-D}_1$]15d

15d wird wie bei 10.5.6. mit Butyllithium in Ether metalliert und mit Deuteriumoxid deuteriert. Rohausbeute 100 %, Deuterierungsgrad >95 % (NMR-spektroskopisch).

10.6.8. α -Brom-2,6-dimethylstyrol 17d und α -Brom- β -deutero-2,6-dimethylstyrol [$\beta\text{-D}_1$]17d

Umsetzung von 15d bzw. [$\beta\text{-D}_1$]15d mit 48proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig wie bei 10.5.7. liefert nach der Destillation 72 % 17d bzw. [$\beta\text{-D}_1$]17d. Sdp. $90\text{--}110^\circ/12$ Torr.

IR (Film): 3070, 3020, 2980, 2925 (CH), 1633 ($\text{C}=\text{C}$), Banden bei 1465, 1378, 1198, 1053, 897, 810, 769, 681 cm^{-1} .

17d: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=2.32$ (s, 2 CH_3), 5.62 (d, $J=1.2$ Hz, $\beta\text{-H}$), 5.89 (d, $J=1.2$ Hz, $\beta\text{-H}$), 6.97 (mc, C_6H_3).

[$\beta\text{-D}_1$]17d (Deuterierungsgrad >95 %): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=2.28$ (s, 2 CH_3), 5.54 (s, $0.25 \beta\text{-H (Z)}$), 5.81 (s, $0.75 \beta\text{-H (E)}$), 6.97 (mc, C_6H_3). Das Isomerenverhältnis für [$\beta\text{-D}_1$]17d beträgt also E/Z=3:1.

α -Bromstyrole 17 lassen sich nur schwer von Arylacetylenen 15 abtrennen. Es gelang daher nicht, völlig korrekte Analysenwerte

zu erhalten.

$C_{10}H_{11}Br$ (211.1)	Ber.	C	56.90	H	5.25
	Gef.	C	57.73	H	5.45

10.6.9. α -Lithio-2,6-dimethylstyrol 4d und β -Deutero- α -lithio-2,6-dimethylstyrol [β -D₁]4d

Man setzt 17d bzw. [β -D₁]17d nach der allgemeinen Vorschrift (Kap. 10.2.) mit Butyllithium in Pentan beginnend bei ca. -70 °C um. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur kristallisiert zunächst in geringer Menge das Nebenprodukt Lithium-2,6-dimethylphenylacetylid 54d aus, das abfiltriert wird. Die Mutterlauge wird wieder abgekühlt und der Vorschrift für ölige Lithiumverbindungen (Kap. 10.2.) entsprechend weitergearbeitet, wobei 4d bzw. [β -D₁]4d als gelbes, zähes Öl anfällt. Das E/Z-Gleichgewicht ist bereits eingestellt. Die Bromidbestimmung an zwei NMR-Proben wie bei 10.5.8. ergab einen Gehalt von ca. 40-50 Molprozent LiBr.

¹H-NMR: siehe Kap. 4. Temperaturabhängigkeit in THF: $J_{ct}=8.4-0.0095 \cdot (T-273K)$ Hz; $\delta^t=5.5+0.0008 \cdot (T-273K)$; $\delta^c=5.18+0.0013 \cdot (T-273K)$.

Lithium-2,6-dimethyl-phenylacetylid 54d; ¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta=2.40$ (s, 2,6-(CH₃)₂), 6.80 (s, C₆H₃).

10.6.10. α,β -Dideutero-2,6-dimethylstyrol [α,β -D₂]11d

Strukturbeweis und Signalzuordnung von [β -D₁]4d wurden wie unter 10.5.9. ausgeführt. Eine THF-Lösung, die laut computer-simuliertem Spektrum [β -D₁]4d im Isomerenverhältnis E/Z=53:47 enthält, ergab nach der Deuterierung folgendes NMR-Spektrum: ¹H-NMR ([D₈]THF, -22 °C): $\delta=2.23$ (s, 2 CH₃), 5.17 (s, 0.55 β -H (E)), 5.45 (s, 0.45 β -H (Z)), 6.90 (mc, C₆H₃). Hier ist das bei höherem Feld erscheinende, intensivere Vinylprotonensignal wegen der trans-HD-Kopplung das breitere.

10.7. 2-Isopropyl- α -lithiostyrol 4e und Vorstufen

10.7.1. 2-Isopropylbrombenzol 5e

176 g (1.30 mol) reines o-Isopropylanilin (Fa. Fluka) werden nach einer allgemeinen Vorschrift³⁰² in 47proz. Bromwasserstoffsäure diazotiert und anschließend mit Kupfer zersetzt. Nach Reinigung mit verd. HCl/NaOH 53 % gelbes Öl; Sdp. 83-87°/12 Torr (Lit.³⁰³ 205-207°/740 Torr, Lit.³⁰⁴ 90°/15 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): δ =1.23 (d, J=7 Hz, 2 CH₃), 3.37 (mc, J=7 Hz, tert. H), 7.13 (mc, C₆H₄).

10.7.2. 2-Isopropylbenzaldehyd 7e

92.1 g (0.465 mol) 5e werden in 250 ml Ether in die Grignardverbindung übergeführt. Man tropft 0.62 mol N-Methylformanilid zu und anschließend in Abänderung der allgemeinen Arbeitsweise³⁰⁵ 200 ml THF, während der Ether abdestilliert wird. Nach 5 h Kochen wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute 69 % farbloses Öl, Sdp. 95-98°/12 Torr. In geringer Menge isoliert man Isopropylbenzol als Nebenprodukt.

Durch Umsetzung der Grignardverbindung mit N-Methylformanilid in Ether erhält man nach 1 h Kochen 41 % 7e und 21 % Isopropylbenzol (Sdp. 40-45°/12 Torr; Lit.³⁰⁶ 152.5°/760 Torr), nach 6 h 60.5 % 7e und 15 % Isopropylbenzol.

¹H-NMR (CCl₄): δ =1.23 (d, J=7 Hz, 2 CH₃), 3.98 (mc, J=7 Hz, tert. H), 7.35 (mc, C₆H₄), 10.16 (s, CH=O). Beim Abkühlen auf -82 °C in CS₂ beobachtet man nur die beiden Formyl-Rotameren (ca. 1:2), aber keine weitere Nichtäquivalenz der Methylgruppen.

Da sich 7e schwer von nicht umgesetztem N-Methylformanilid abtrennen läßt und außerdem schlecht charakterisiert ist³⁰⁷, wurde ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt. Schmp. 186-187° (zweimal aus Ethanol/Essigester 2:1).

IR (KBr): 3260 (NH), 3100 (CH), 2950 (CH), Banden bei 1620, 1600, 1580, 1515, 1420, 1325, 1310, 1260, 1130, 755, 743 cm⁻¹.

C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₄ (328.3)	Ber.	C 58.53	H 4.91	N 17.06
	Gef.	C 58.41	H 4.87	N 17.11

Strukturbeweis für 7e: Oxidation mit KMnO₄ in siedender 2 N Natronlauge liefert ausschließlich 2-Isopropylbenzoesäure mit

Schmp. 64-66° (Wasser; Lit.³⁰⁸ 63-63.5°).

10.7.3. d,l-1-(2-Isopropylphenyl)-ethanol 8e

a) Aus 2-Isopropylbenzaldehyd 7e:

7e in Ether wird unter üblichen Bedingungen zu einer etherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid getropft. Nach 60 min. Kochen wird aufgearbeitet. Ausbeute 68 % farbloses Öl; Sdp. 117-118°/12 Torr.

b) Aus 2-Isopropylphenylmagnesiumbromid und Acetaldehyd:

5e wird in Ether in die Grignardverbindung übergeführt. Man tropft unter Kühlung einen Überschuß Acetaldehyd zu und kocht 1 h. Nach dem sauren Aufarbeiten isoliert man 66.5 % 8e.

IR (Film): 3350 (OH), 3063, 3028, 2965, 2927, 2868 (CH), Banden bei 1486, 1447, 1383, 1365, 1069, 1002, 896, 887, 755 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ=1.20 (d, J=7 Hz, C(CH₃)₂), 1.35 (d, J=7 Hz, HO-CH-CH₃), 2.71 (s, breit, OH), 3.22 (mc, J=7 Hz, CH-(CH₃)₂), 5.10 (q, J=7 Hz, CH-OH), 7.15 (mc, C₆H₄).

C₁₁H₁₆O (164.2) Ber. C 80.44 H 9.82

Gef. C 80.01 H 9.74

10.7.4. 2-Isopropylstyrol 11e

a) Aus d,l-1-(2-Isopropylphenyl)-ethanol:

16.4 g (0.1 mol) 8e werden mit 2.5 g gegläutem Kaliumhydrogensulfat an einer Destillationapparatur bei 11 Torr erhitzt. Während 3 h wird die Badtemperatur von 100 °C auf 200 °C erhöht, das überdestillierte Rohprodukt mit Ether aufgenommen, über MgSO₄ getrocknet und nochmals i. Vak. destilliert. Ausbeute 48 % farblose Flüssigkeit, Sdp. 72-75°/12 Torr.

b) Durch Wittigreaktion aus 2-Isopropylbenzaldehyd:

Zu einer Aufschlammung von 40.4 g (0.104 mol) Methyl-triphenylphosphoniumjodid (oder -bromid) in 120 ml Ether werden unter Eiskühlung 50 ml 1.8M Butyllithium in Hexan getropft, wobei sich das Phosphoniumsalz fast ganz auflöst. Zur orangefarbenen Lösung tropft man 10.3 g (0.07 mol) 7e. Es fällt sofort ein farbloser, voluminöser Niederschlag aus. Nach Aufbewahren über Nacht wird unter Zutropfen von 150 ml abs. Dioxan der Ether abdestilliert und 3 h gekocht. Man versetzt die viskose Lösung

mit Wasser, schüttelt mehrmals mit Ether aus, wäscht die etherische Phase mit 2 N Salzsäure sowie Wasser und trocknet sie über MgSO_4 . Die Destillation i. Vak. ergibt 49 % 11e; gleiche Ausbeute mit THF statt Dioxan (7 h Rückfluß).

Arbeiten in Ether ohne Zusatz von Dioxan führt nach 15 h Rühren bei 20 °C zu 10 % 11e, nach 3 h Kochen zu 16 % 11e. Daneben erhält man eine große Menge des zu Reaktionsbeginn entstandenen voluminösen Niederschlags. Erhitzen dieses Niederschlags in hochsiedenden Lösungsmitteln (z.B. Triglyme) liefert weitere 30 % 11e.

Die Durchführung der obigen Umsetzung mit Kalium-tert.-butylat 309 steigert die Ausbeute nicht.

IR (Film): 3080, 3055, 3020, 2960, 2865 (CH), 1623 (C=C), Banden bei 1480, 1446, 986, 907, 769, 753 cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ)=207 (4.43), 243 (4.05), 277 (sh), 286 (2.81), 297 nm (2.53).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =1.20 (d, J=7 Hz, 2 CH_3), 3.20 (mc, J=7 Hz, tert. H), 5.20 (dd, J=10.5 und 1.7 Hz, β -H), 5.45 (dd, J=17.5 und 1.7 Hz, β -H), 6.99 (dd, J=17.5 und 10.5 Hz, α -H), 7.08 (mc, C_6H_4).

$^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ siehe auch Kap. 2.1. Tabelle 3, 4 und 5.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (146.2)	Ber.	C	90.35	H	9.65
	Gef.	C	90.59	H	9.64

Als Nebenprodukt isoliert man 2-Isopropylbenzylalkohol, Sdp. 80-82°/0.008 Torr.

IR (Film): 3300 (OH), 3060, 3025, 2960, 2925, 2865 (CH), Banden bei 1487, 1449, 1033, 1003, 756 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =1.13 (d, J=7 Hz, 2 CH_3), 3.08 (mc, J=7 Hz, tert. H), 3.48 (s, breit, OH), 4.42 (s, CH_2), 7.08 (mc, C_6H_4).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.2)	Ber.	C	79.96	H	9.39
	Gef.	C	80.48	H	9.14

10.7.5. 1,2-Dibrom-1-(2-isopropylphenyl)-ethan 14e

Die Bromierung von 11e in CCl_4 liefert in quantitativer Ausbeute rohes 14e als braunes, schlecht kristallisierendes Öl, das ohne Reinigung weiter verarbeitet wird.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.29$ (d, $J=7$ Hz, 2 CH_3), 3.28 (mc, $J=7$ Hz, tert. H), ABX-Spektrum: $\delta_{\text{A,B}}=4.06$ (scheinbares d, mit $J=8$ Hz, $\beta\text{-CH}_2$), $\delta_{\text{X}}=5.53$ (scheinbares t mit $J=8$ Hz, $\alpha\text{-H}$), $\delta=7.22$ (mc, C_6H_4).

10.7.6. (E)- β -Brom-2-isopropylstyrol 30e

Durch Kochen von 14e mit KOH oder Natriumethylat in Ethanol oder Destillation über festem NaOH i. Vak. (KOH vgl. 10.7.7.) kann nur ein Molekül HBr abgespalten werden. Man gelangt zum (E)- β -Bromstyrol 30e, das im letzteren Fall ca. 10-20 % des α -Bromderivats 17e enthält.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=1.21$ (d, $J=6.5$ Hz, 2 CH_3), 3.13 (mc, $J=6.5$ Hz, tert. H), 6.45 (d, $J=13.5$, $\beta\text{-H}$), 7.10 (mc, C_6H_4), 7.32 (d, $J=13.5$ Hz, $\alpha\text{-H}$).

10.7.7. 2-Isopropylphenylacetylen 15e

Aus 7.66 g (52.5 mmol) 14e gewinnt man nach 15 h Kochen mit NaNH_2 in THF wie unter 10.6.6. (bzw. 10.4.2.) 84 % 15e als farblose Flüssigkeit. Sdp. $75\text{-}76^\circ/14$ Torr.

15e läßt sich auch durch wiederholte Destillation von 14e über festem KOH (150° Badtemp./90 Torr) oder Erhitzen mit Kalium-tert.-butylat (unter Abdestillieren des entstehenden tert.-Butanols) in schlechteren Ausbeuten (40-70 %) darstellen.

IR (Film): 3295 ($\text{C}\equiv\text{C-H}$), 3090, 3065, 3025, 2960, 2925, 2870 (CH), 2102 ($\text{C}\equiv\text{C}$), Banden bei 1482, 1445, 1383, 1363, 1078, 1032, 755 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=1.25$ (d, $J=7$ Hz, 2 CH_3), 3.10 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.51 (mc, $J=7$ Hz, tert. H), 7.20 (mc, C_6H_4).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$	(144.2)	Ber.	C	91.61	H	8.39
		Gef.	C	91.42	H	8.65

10.7.8. β -Deutero-2-isopropylphenylacetylen [$\beta\text{-D}$]15e

2-Isopropylphenylacetylen wird wie unter 10.5.6. deuteriert. Deuterierungsgrad > 95 % (IR-spektroskopisch).

10.7.9. α -Brom-2-isopropylstyrol 17e und α -Brom- β -deutero-2-isopropylstyrol [β -D₁]17e

Die Bromwasserstoffanlagerung an 15e wird wie bei 10.5.7. durchgeführt. Man isoliert ein (4:1)-Gemisch von 17e und 2-Isopropylacetophenon 9e. Ausbeute nach chromatographischer Trennung (s. 10.5.7.) und Destillation 60-80 %, Sdp. 101-101.5°/12 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ =1.23 (d, J=7 Hz, 2 CH₃), 3.35 (mc, J=7 Hz, tert. H), 5.64 (d, J=1.2 Hz, β -H), 5.78 (d, J=1.2 Hz, β -H), 7.12 (mc, C₆H₄). In CDCl₃ (-37 °C) oder CS₂ (-80 °C) tritt keine Aufspaltung des CH₃-Dubletts ein.

Da stets etwas 15e unumgesetzt bleibt und die destillative Trennung nicht gelingt, erhält man keine korrekte Elementaranalyse.

C ₁₁ H ₁₃ Br (225.1)	Ber.	C 58.69	H 5.82
	Gef.	C 60.15	H 6.11

Nach der analogen HBr-Addition an [β -D₁]15e isoliert man ein Gemisch aus 30 % nicht deuteriertem 17e und 70 % [β -D₁]17e im Isomerenverhältnis E/Z=54/46. Mehrstündiges Erwärmen des Isomerenmischs mit 48proz. HBr und Kaliumbromid in Eisessig führt zu keiner merklichen Änderung in Isomerenverhältnis und Deuterierungsgrad.

Führt man die Bromwasserstoffanlagerung in Eisessig mit 60proz. HBr durch, so enthält das isolierte Rohprodukt zwar nur ca. 5-10 % Acetophenon 9e, aber auch ca. 30 % (E)- und (Z)- β -Bromstyrole 30e. Eine völlige Trennung dieses Gemisches ist nicht möglich.

10.7.10. 2-Isopropyl- α -lithiostyrol 4e und β -Deutero-2-isopropyl- α -lithiostyrol [β -D₁]4e

Der Halogen-Metall-Austausch von 17e mit n-Butyllithium in Pentan beginnend bei -110 °C (allgemeine Vorschrift: Kap. 10.2.) liefert 4e als gelbes, glasiges Öl. Bestimmung des Lithiumbromidgehalts wie bei 10.5.8. ergibt je nach Charge 10-20 Molprozent.

$^1\text{H-NMR}$: s. Kap. 4. Temperaturabhängigkeit in THF: $J_{\text{ct}}=7.08-0.008 \cdot (T-273\text{K})$ Hz, $\delta^{\text{t}}=5.73-0.0015 \cdot (T-273\text{K})$, $\delta^{\text{c}}=5.22-0.0023 \cdot (T-273\text{K})$.

Temperaturabhängigkeit in Pentan: $J_{\text{ct}}=6.5+0.002 \cdot (T-273\text{K})$ Hz, δ^{c} und δ^{t} konstant.

Arbeiten bei -70°C und/oder längeres Rühren bei Raumtemperatur führt zum Entstehen großer Mengen an Lithiumbromid und Polymerem. 2-(2-Isopropylphenyl)-1-hexen 55e oder Lithium-2-isopropylphenylacetylid 54e bildeten sich nicht. Nach der Umsetzung von 17e mit tert.-Butyllithium in Hexan bei -74°C explodierte das Produkt während des Einengens am Hochvak.

10.7.11. Derivate der Lithiumverbindung 4e

10.7.11.1. 2-(2-Isopropylphenyl)-2-propensäure

Zum Nachweis der Lithiumverbindung 4e in Pentan wurde wie bei 10.3.5. carboxyliert. Die von Neutralstoffen abgetrennte Carbonsäure kristallisierte nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.13$ (d, $J=6.5$ Hz, 2 CH_3), 2.87 (mc, $J=6.5$ Hz, tert. H), 5.73 (d, $J=1.6$ Hz, $\beta\text{-H}$), 6.57 (d, $J=1.6$ Hz, $\beta\text{-H}$), 7.20 (mc, C_6H_4), 10.55 (s, breit, CO_2H).

10.7.11.2. Strukturbeweis für 4e: α -Deutero-2-isopropylstyrol $[\alpha\text{-D}]_{11\text{e}}$

Eine NMR-Probe 4e in THF wurde in einen Überschuß Deuteriumoxid gegossen. Nach Ausethern, Waschen des Ethers mit Wasser und Trocknen über MgSO_4 wurde in einer Mikroapparatur destilliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=1.23$ (d, $J=6.5$ Hz, 2 CH_3), 3.24 (mc, $J=6.5$ Hz, tert. H), 5.26 (dt, $^2J=J_{\text{HD}}=1.7$ Hz), 5.54 (dt, $^2J=1.7$ Hz und $J_{\text{HD}} \approx 2.5$ Hz), 7.15 (mc, C_6H_4), vgl. 11e in Tabelle 3. Bei -50° keine Aufspaltung des Methyl-Dubletts.

10.7.11.3. 2-Isopropyl- α -(trimethylsilyl)-styrol

Zu einer NMR-Probe 4e in THF wurde bei -80°C solange Trimethylchlorsilan getropft, bis die vorher purpurne Lösung völlig entfärbt war. Nach 15 h bei 20°C konnte durch Destillation

(60-100° Badtemperatur/0.005 Torr, farblose Flüssigkeit) keine völlige Abtrennung von Verunreinigungen (11e oder 15e) erreicht werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =0.08 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.15 (d, J =6.8 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.94 (mc, J =6.8 Hz, tert. H), 5.56 (d, J =3.5 Hz, β -H), 5.65 (d, J =3.5 Hz, β -H), 7.2 (mc, C_6H_4). In CS_2 oder CDCl_3 bei -50 °C keine Aufspaltung des CCH_3 -Dubletts.

10.7.12. 2-Isopropyl- α -styrylmagnesiumbromid 58e

17e und Magnesium werden wie unter 10.3.10. in THF umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (THF): δ =1.09 (d, J =6.5 Hz, 2 CH_3), 5.30 (d, J =6.8 Hz, β -H), 5.63 (d, J =6.8 Hz, β -CH), zum Aromatenspektrum siehe Kap. 4., Tabelle 13.

10.8. Versuch der Darstellung von 4-Trifluormethyl- α -lithio-styrol 4f

10.8.1. 3-Amino-4-brom-benzotrifluorid

3-Aminobenzotrifluorid wird nach Literaturangaben³¹⁰ unter Eisenkatalyse bromiert. Das entstandene 3-Amino-4-brom-benzotrifluorid läßt sich von 5-Amino-2-brom-benzotrifluorid und wenig 3-Amino-2,4-dibrom-benzotrifluorid über eine Vigreux-kolonne (80 cm) abtrennen. Ausbeute 19 %, Sdp. 95-100°/10 Torr (Lit.³¹⁰ 81-82°/5 Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =4.08 (s, breit, NH_2), 6.68 (d, J =7.8 Hz, arom. 5-H), 6.80 (s, arom. 2-H), 7.36 (d, J =7.8 Hz, arom. 6-H).

10.8.2. 4-Brom-benzotrifluorid 5f

Die reduktive Desaminierung von 3-Amino-4-brom-benzotrifluorid mit H_3PO_2 ³¹⁰ erbringt 39 % 5f. Sdp. 92-94°/100 Torr (Lit.³¹⁰ 154-155° unter NB).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): aromatisches AA'BB'-Spektrum mit δ =7.54 (2-H und 6-H) und δ =7.58 (3-H und 5-H), J_{AB} ca. 8 Hz.

Zum Strukturbeweis wird 5f in Ether grignardiert und mit Trok-keneis carboxyliert. Nach der Abtrennung von Neutralstoffen er-

hält man farblose 4-Trifluormethylbenzoesäure vom Schmp. 195-199° (roh) (Lit.³¹¹ 212-213°; Lit.³¹² 3-Trifluormethylbenzoesäure: 103-104.5°, 2-Trifluormethylbenzoesäure 108-109°).

10.8.3. 1-(4-Trifluormethylphenyl)-ethanol 8f

Man setzt die Grignardverbindung aus 5f in Ether mit Acetaldehyd nach Literaturangaben^{313,314} um und isoliert 55 % 8f. Sdp. 95-105°/14 Torr (Lit.³¹³ 49.5°/0.4 Torr, Schmp. 64°)

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.39 (d, J = 6.8 Hz, CH₃) 4.01 (s, breit, OH), 4.81 (q, J = 6.8 Hz, CH), 7.42 (mc, C₆H₄).

10.8.4. 4-Trifluormethylstyrol 11f

Die Wasserabspaltung aus 8f mit Phosphorpentoxid während 5 h in sied. Benzol³¹⁴ liefert 48 % 11f. Sdp. 80-86°/53 Torr (Lit.³¹⁴ 66-68°/40 Torr). Mit KHSO₄ gelingt diese Dehydratisierung nur unvollständig.

¹H-NMR: Siehe Kap. 2.1., Tabelle 3.

10.8.5. 1,2-Dibrom-1-(4-trifluormethylphenyl)-ethan 14f

Bromaddition an 11f in CCl₄ unter Eiskühlung liefert mit 90 % Ausbeute das Styroldibromid 14f als bräunliches Öl, das ohne Reinigung weiter verarbeitet wurde.

¹H-NMR (CCl₄): ABX-Spektrum mit δ_A = 3.93 (β -H), δ_B = 4.05 (β -H), δ_X = 5.11 und J_{AX} = 11.5 Hz, J_{BX} = 4.5 Hz, J_{AB} = -10.3 Hz, δ = 7.55 (mc, C₆H₄).

10.8.6. α -Brom-4-trifluormethylstyrol 17f

Nach der HBr-Abspaltung aus dem Dibromid 14f mit 2N ethanolischer KOH bei 55 °C wie bei 10.3.3. wird ein (5:1)-Gemisch aus 17f und (E)- β -Brom-4-trifluormethylstyrol 30f isoliert. Durch Destillation i. Vak. läßt sich weitgehend reines 14f gewinnen (30f siedet höher). Ausbeute 14 %, Sdp. 80-86°/14 Torr. 17f raucht an der Luft (HBr ?) und zersetzt sich langsam bei der Destillation und der säulenchromatographischen Reinigung (bas. Al₂O₃, Cyclohexan oder CCl₄).

¹H-NMR: Siehe Kap. 2.2., Tabelle 6.

10.8.7. Versuche zur Darstellung von 4-Trifluormethyl- α -lithio-styrol 4f

Die Umsetzung von 17f mit n-Butyllithium (Überschuß) bei -70°C in Pentan führt zu 75 % relativ reinem Lithium-4-trifluormethyl-phenylacetylid 54f (in $[\text{D}_8]\text{THF}$ nur Aromatensingulett bei $\delta = 7.35$ ppm, nach Hydrolyse $\delta = 3.63$ (s, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 7.55 (s, C_6H_4)). Nach der Reaktion bei -110°C (2-3facher Überschuß Butyllithium) isoliert man einen braunen, glasigen Festkörper, der laut Tieftemperatur-NMR-Spektrum nur aus polymerem Material besteht.

10.9. α -Lithio- β , β -dimethylstyrol 4g; Vorstufen, Derivate und Umlagerungen

10.9.1. d,l-2-Methyl-1-phenyl-1-propanol 8g

Die Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid und frisch dest. Isobutyraldehyd (Schuchardt) nach Literaturangaben^{19,20} ergibt 81 % farblose, viskose Flüssigkeit. Sdp. $104-107^{\circ}/15$ Torr (Lit.¹⁹ $112-113^{\circ}/15$ Torr).

IR (Film): 3380 (OH), 3060, 3010, 3005, 2950, 2880 (CH), Banden bei 1470, 1450, 1380, 1360, 1020 (breit), 758, 737, 698 cm^{-1} .
¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 0.68$ (d, $J = 6.8$ Hz, CH_3), 0.87 (d, $J = 6.8$ Hz, CH_3), 1.72 (mc, $J = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.36 (s, OH), 4.12 (d, $J = 6.7$ Hz, CH-OH), 7.13 (mc, C_6H_5).

10.9.2. β , β -Dimethylstyrol 11g

Dehydratisierung von 8g mit Kaliumhydrogensulfat²⁰ führt zu 76 % 11g als farbloser Flüssigkeit. Sdp. $76-78^{\circ}/30$ Torr (Lit.²⁰ $76-77^{\circ}/14$ Torr).

IR (Film): 3030, 2980, 2920 (CH), Banden bei 1595, 1485, 1445, 1440, 1375, 742, 697 cm^{-1} .

UV: Siehe Tabelle 2.

¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 1.80$ (d, $J \approx 1.4$ Hz, $\beta\text{-CH}_3$), 1.85 (d, $J \approx 1.4$ Hz, $\beta\text{-CH}_3$), 6.23 (mc, $J \approx 1.4$ Hz, $\alpha\text{-H}$), 7.13 (s, C_6H_5).

So dargestelltes 11g enthält ca. 5-10 % des isomeren 2-Methyl-

3-phenyl-1-propen [$3-H_1$] 97. Durch sorgfältige Fraktionierung an einer Vigreuxkolonne (ca. 80 cm) gelingt es, eine mit etwa 75 % dieses Isomeren angereicherte Fraktion (Sdp. $58-62^\circ/12$ Torr) zu gewinnen.

1H -NMR (CCl_4 , nur Signale von [$3-H_1$] 97): $\delta=1.64$ (mc, $J \approx 1$ Hz, CH_3), 3.26 (mc, $J \leq 1$ Hz, CH_2), 4.72 (mc, $J \leq 1$ Hz, olef. CH_2), 7.10 (mc, C_6H_5).

10.9.3. α -Brom- β,β -dimethylstyrol 14g

β,β -Dimethylstyrol wird zunächst mit Brom in Chloroform unter Eiskühlung zum Dibromid 14g umgesetzt. Man destilliert Lösungsmittel und überschüssiges Brom ab (HBr-Entwicklung), versetzt unter Eiskühlung mit einem Überschuß ethanolischer KOH und erhitzt anschließend 2 h zum Sieden. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, ausgeethert, der Ether neutral gewaschen und über eine Vigreuxkolonne i. Vak. destilliert. Ausbeute 80 %, Sdp. $110-111^\circ/14$ Torr.

IR (Film): 3070, 3030, 3000, 2910, 2860 (CH), Banden bei 1595, 1485, 1440, 1067, 878, 850, 753, 694 cm^{-1} .

1H -NMR (CCl_4): $\delta=1.67$ (s, CH_3), 2.01 (s, CH_3), 7.20 (mc, C_6H_5).

$C_{10}H_{11}Br$ (211.1)	Ber.	C	56.89	H	5.25
	Gef.	C	57.15	H	5.30

10.9.4. α -Lithio- β,β -dimethylstyrol 4g

Die Umsetzung von 17g mit n-Butyllithium in Pentan bei $20^\circ C$ (allgemeine Vorschrift Kap. 10.2.) ergibt 4g als blaßgelbes Pulver in Ausbeuten bis zu 86 %. 4g kristallisiert schlecht; man muß daher längere Zeit (24 h) bei $20^\circ C$ rühren. Die Deuterolyse liefert 67 % [α -D] 11g.

1H -NMR (Ether): $\delta=1.60$ (s, CH_3), 1.86 (s, CH_3), $6.40-7.50$ (m, C_6H_5).

1H -NMR ($[D_8]$ THF bei $-37^\circ C$): $\delta=1.46$ (s, CH_3), 1.73 (s, CH_3), zum Aromatenspektrum s. Tabelle 13, S. 75. Das erstgenannte CH_3 -Signal ist nur sehr wenig breiter als das Tieffeldsignal.

Ca. 0.5-1M (formal) Lösungen von 4g entstehen auch durch 2-5 h Rühren von 17g mit Lithium-Band in Ether bei $20^\circ C$ (Hydrolyse zu 73 % 11g). Einige der folgenden Derivate wurden aus solchen Lösungen dargestellt.

10.9.5. Derivate von 4g

10.9.5.1. α -Deutero- β,β -dimethylstyrol; Gehaltsbestimmung einer Probe von 4g

410 mg (2.97 mmol) 4g wurden bei -50°C in 20 ml THF gelöst und dann mit D_2O versetzt. Nach dem Auftauen wurden Ether und Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. In der wäßrigen Phase wurde der LiBr-Gehalt durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat zu 1.38 mmol bestimmt. Die etherische Phase enthielt 283 mg (72 %) α -Deutero- β,β -dimethylstyrol [$\alpha\text{-D}_1$] 11g vom Deuterierungsgrad 91 % (NMR-spektroskopisch).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.78 (s, CH_3), 1.83 (s, CH_3), 6.15 (m, 0.09 $\alpha\text{-H}$), 7.08 (mc, C_6H_5).

10.9.5.2. 3-Methyl-2-phenyl-2-butensäure

Zum Strukturbeweis goß man eine etherische Lösung von 4g zur Suspension von Trockeneis in absol. Ether (vgl. 10.3.5.). Nach der Trennung der sauren und neutralen Bestandteile konnten in etwa gleicher Menge 11g und 3-Methyl-2-phenyl-2-butensäure isoliert werden. Schmp. $151\text{--}152.5^{\circ}$ (zweimal aus Ethanol/Wasser; Lit.³¹⁵ 151°).

IR (Film): 3100–2300 (breit OH), 1670 (C=O), 1610 (C=C), Banden bei 1295, 1260, 940, 740, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.68 (s, CH_3), 2.22 (s, CH_3), 7.27 (mc, C_6H_5), 9.82 (s, breit, CO_2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (176.2)	Ber.	C	74.96	H	6.86
	Gef.	C	74.66	H	6.67

Der zu Vergleichszwecken benötigte Ethylester wurde durch saure Veresterung der Säure mit Ethanol dargestellt.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.17 (t, $J=7\text{ Hz}$, Ester- CH_3), 1.66 (s, CH_3), 2.09 (s, CH_3), 4.08 (q, $J=7\text{ Hz}$, CH_2), 7.18 (mc, C_6H_5).

10.9.5.3. α -(Trimethylsilyl)- β,β -dimethylstyrol

1.6 g (11.6 mmol) 4g werden bei -70°C in 30 ml Ether gelöst. Man tropft Tetramethylchlorsilan zu, bis die braune Lösung entfärbt ist, und erhält 1.8 g rohe Silylverbindung, die mit ca.

20 % 11g verunreinigt ist. Die destillative Reinigung gelingt nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=0.03$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (s, CH_3), 1.88 (s, CH_3), 6.9 (mc, C_6H_5).

10.9.5.4. Bis(β,β -dimethyl- α -styryl)-quecksilber

Zur Lösung von ca. 30 mmol 4g in Ether wurden bei -40°C 15 mmol HgCl_2 in 120 ml Ether getropft. Man rührte noch 50 min. bei tiefer Temperatur, taute auf und tropfte 20 ml 2proz. HCl zu. Die etherische Phase wurde gewaschen, getrocknet und eingedampft. An bas. Al_2O_3 (Akt. I) wurden 17g und 11g mit CCl_4 abgetrennt und die Quecksilberverbindung mit CH_3OH eluiert. Ausbeute 43 %; Schmp. $77.5\text{--}81^\circ$ (Methanol).

IR (KBr): 3060, 3040, 2980, 2900, 2880, 2830 (CH), Banden bei 1480, 1430, 1375, 744, 693 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=1.73$ (s, CH_3), 2.13 (s, CH_3), 7.1 (mc, C_6H_5).

10.9.6. Nachweise der Vinyl-Allyl-Isomerisierung

10.9.6.1. NMR-Spektrum und Hydrolyse von 2-Methyl-1-phenylallyllithium 95

Die wechselseitigen Kopplungsbeziehungen im NMR-Spektrum des Allylanions 95 wurden sämtlich durch Doppelresonanzexperimente gesichert.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, $+17^\circ\text{C}$): $\delta=1.72$ (s, CH_3), 2.90 (mc, 3-H_{exo}), 3.34 (d, $^2J_{\text{exo,endo}}=3.8\text{ Hz}$, 3-H_{endo}), 3.78 (d, $^4J=1.5\text{ Hz}$, 1-H), 3.77 (mc, p-H), 6.54 (mc, o- und m-H).

Eine Lösung der Allylverbindung 95 in THF wird geteilt und mit Wasser bzw. Deuteriumoxid zersetzt. Man ethert aus, trocknet und destilliert bei $100\text{--}110^\circ\text{C}$ Badtemperatur/11 Torr. Durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von deuterierter und protonierter Probe gelingt die Analyse der Produktgemische. Die deuterierte Probe enthält 15 % 11g, 60 % (Z)-2-([D_1]Methyl)-1-phenylpropen 96 ($=[3\text{-D}_1]\text{11g}$) und 25 % 3-Deutero-2-methyl-3-phenylpropen 97.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

97 : $\delta=1.82$ (mc mit schlecht aufgelöster Kopplung, CH_2D),

1.87 (d, $J \approx 1.4$ Hz, CH_3), 6.23 (mc, olef. H), 7.13 (mc, C_6H_5).
96 : $\delta = 1.65$ (mc, CH_3), 3.25 (mc, CHD), 4.74 (mc, olef. CH_2),
 7.13 (mc, C_6H_5).

10.9.6.2. Carboxylierung von 95; Ester der 3-Methyl-4-phenyl-3-butensäure 98 und der 3-Methyl-2-phenyl-3-butensäure 99

1.21 g (8.8 mmol) 4g werden in THF gelöst. Nach 15 Stunden bei 20 °C gießt man auf eine Suspension von Trockeneis in absol. Ether, trennt neutrale und saure Bestandteile und erhält so 95 % öliges Carbonsäuregemisch. Mit Hilfe von Entkopplungsversuchen gelingt die Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum, wobei sich folgende Zusammensetzung ergibt: 54 % 98 (R=H) und 46 % 99 (R=H).

^1H -NMR (CDCl_3):

98: $\delta_{\text{A}} = 1.96$ (d, $J_{\text{AC}} = 1.8$ Hz, CH_3), $\delta_{\text{B}} = 3.23$ (d, $J_{\text{BC}} \approx 0.8$ Hz, CH_2), $\delta_{\text{C}} = 6.53$ (mc, olef. H), 7.31 (s, C_6H_5), 10.95 (s, breit, CO_2H).

99: $\delta_{\text{A}} = 1.75$ (mc, J_{AC} ca. 0.8 Hz, $J_{\text{AD}} = 1.5$ Hz, CH_3), $\delta_{\text{B}} = 4.35$ (mc, alle $J < 0.5$ Hz, tert. H), $\delta_{\text{C}} = 4.95$ (m, $J_{\text{AC}} = 0.8$ Hz, olef. H), $\delta_{\text{D}} = 5.04$ (mc, $J_{\text{AD}} = 1.5$ Hz, olef. H), 7.25 (s, C_6H_5), 10.95 (s, breit, CO_2H).

Das Carbonsäuregemisch wird zunächst mit Thionylchlorid und dann mit Methanol/Pyridin behandelt. Durch Destillation (Badtemp. 130–140°/10 Torr) erhält man mit nur 20 % Ausbeute ein Gemisch aus 58 % 3-Methyl-4-phenyl-3-butensäure-methylester 98 (R= CH_3) und 42 % 3-Methyl-2-phenyl-3-butensäure-methylester 99 (R= CH_3).

^1H -NMR (CCl_4):

98: $\delta = 1.92$ (d, $J = 1.8$ Hz, CH_3), 3.17 (s, CH_2), 3.65 (s, CO_2CH_3), 6.45 (mc, olef. H), 7.24 (mc, C_6H_5).

99: $\delta = 1.71$ (mc, CH_3), 3.62 (s, CO_2CH_3), 4.21 (mc, tert. H), 4.85 (mc, olef. H), 4.92 (mc, olef. H), 7.20 (mc, C_6H_5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2) (Gemisch)	Ber.	C	75.76	H	7.42
	Gef.	C	75.23	H	7.36

Ein oxidativer Abbau des Methylestergemisches gab keine Aufschlüsse. Auch bei der milden Oxidation mit Natriumperjodat/

Kaliumpermanganat³¹⁶ konnte das Dimedonderivat des Formaldehyds nur in Spuren isoliert werden: IR-Vergleich, Schmp. 191-192° (Methanol/Wasser; Lit.³¹⁷ 191-191.5°).

Das in der gleichen Weise, aber mit besserer Ausbeute (60 % bezogen auf 4g) hergestellte Gemisch der Ethylester siedet bei 130-160° Badtemp./14 Torr. Isomerenverhältnis: 53 % 98 ($R=C_2H_5$) und 47 % 99 ($R=C_2H_5$). Das ¹H-NMR-Spektrum dieses Gemisches ist identisch mit dem der Methylester, ausgenommen die Ethylsignale, welche die Auswertung stören.

Beim Versuch der chromatographischen Trennung dieser Ester erwärmt sich die Säule, und es kann mit CCl₄ nur wenig 3-Methyl-2-phenyl-2-butensäure-ethylester eluiert werden; Identifizierung durch IR- und NMR-Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material (vgl. 10.9.5.2.).

10.9.6.3. 3-Methyl-4-phenylbuttersäure-ethylester 100 und
3-Methyl-2-phenylbuttersäure-ethylester 101

800 mg (3.4 mmol) des Ethylestergemisches aus 10.9.6.2. werden in Ethanol über PtO₂ bei 20 °C und Normaldruck katalytisch hydriert. Ausbeute 82 %, Sdp. 130-150°(Badtemp.)/12 Torr. Man trennt bei 169 °C im analytischen Gaschromatographen (Säule Silicone XE-60, Durchfluß 4.9 ml/min) und fängt zwei Fraktionen auf.

a) 3-Methyl-2-phenylbuttersäure-ethylester 101 (Retentionszeit 4 min.)

IR (Film): 3057, 3025, 2955, 2930, 2868 (CH), 1730 (C=O), Banden bei 1467, 1452, 1370, 1288, 1198, 1173, 1152, 1120, 1029, 732, 699 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.67 (d, J=6.5 Hz, CH₃), 1.00 (d, J=6.5 Hz, CH₃), 1.17 (t, J=7.3 Hz, Ester-CH₃), 2.29 (mc, CH(CH₃)₂), 3.02 (d, J=10.8 Hz, benzyl. H), 4.05 (q, J=7.3 Hz, Ester-CH₂), 7.20 (mc, C₆H₅).

C ₁₃ H ₁₈ O ₂ (206.3)	Ber.	C	75.69	H	8.80
	Gef.	C	76.17	H	8.94

b) 3-Methyl-4-phenylbuttersäure-ethylester 100 (Retentionszeit 8 min)

IR (Film): 3085, 3062, 3028, 2975, 2960, 2930, 2873, 2852 (CH),

1732 (C=O), Banden bei 1453, 1370, 1201, 1160, 1150, 1031, 743, 701 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =0.92 (d, J =6 Hz, CH_3), 1.21 (t, J =7.3 Hz, Ester- CH_3), 1.87-2.82 (m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$), 4.05 (q, J =7.3 Hz, Ester- CH_2), 7.11 (mc, C_6H_5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206.3)	Ber.	C	75.69	H	8.80
	Gef.	C	75.65	H	8.96

10.9.6.4. Unabhängige Synthese von 101

a) 3-Methyl-2-phenyl-butyronitril

Zu 5.0 g (0.21 mol) Natriumhydrid in absol. Dimethylformamid (DMF) tropft man 0.12 mol Benzylcyanid in DMF. Sobald die exotherme Reaktion beendet ist, werden 0.14 mol Isopropylbromid in DMF zugetropft und 1 h gekocht. Der Überschuß NaH wird mit 20 ml Ethanol zerstört, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mehrfach ausgeethert. Man wäscht die Etherphase neutral, trocknet über MgSO_4 und dampft ein. Ausb. 76 % Nitril, Sdp. 118-120°/14 Torr (Lit.³¹⁸ 157-158°/49 Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =0.95 (d, J =6.5 Hz, CH_3), 0.99 (d, J =6.5 Hz, CH_3), 1.99 (mc, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.60 (d, J =6.0 Hz, CH-CN), 7.25 (s, C_6H_5).

b) 3-Methyl-2-phenylbuttersäure-ethylester 101

Das Nitril wird durch 15 h Kochen in 50proz. H_2SO_4 hydrolysiert. Ausb. an 101 68 %, Schmp. 58-60° (Methanol; Lit.³¹⁸ 63.3-63.5°).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =0.69 (d, J =6.5 Hz, CH_3), 1.07 (d, J =6.5 Hz, CH_3), 2.30 (mc, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.11 (d, J =10.8 Hz, $\text{CH-CO}_2\text{H}$), 7.27 (mc, C_6H_5), 11.8 (s, breit, CO_2H).

Veresterung unter Schwefelsäure-Katalyse führt zum Ethylester 101 ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$); Sdp. 140-150° (Badtemp.)/11 Torr. Die Identität mit dem Präparat aus der Vinyl-Allyl-Isomerisierung (10.9.6.3.) wird durch IR- und NMR-Vergleich sowie gleiche gaschromatographische Retentionzeit bewiesen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206.3)	Ber.	C	75.69	H	8.80
	Gef.	C	75.46	H	9.03

10.9.6.5. Unabhängige Synthese von 100

a) 2-Methyl-3-phenylpropionsäure-ethylester 102

Methylacetessigsäure-ethylester, dargestellt aus Acetessig-ester und Methyljodid/Natriumethylat in 72 % Ausbeute (Sdp. 69-71°/11 Torr; Lit.³¹⁹ 80-80.5°/14 Torr), wird mit Natriumethylat und Benzylchlorid 5 h zum Sieden erhitzt. Unter diesen Bedingungen unterliegt das Primärprodukt der Säurespaltung; Ausbeute an 102 52 %, Sdp. 115-117°/11 Torr (Lit.³²⁰ 95°/1 Torr). IR (Film): 3083, 3060, 3028, 2975, 2935, 2872 (CH), 1730 (C=O), Banden bei 1451, 1374, 1170, 744, 699 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ=1.09 (d, J=6.8 Hz, CH₃), 1.13 (t, J=7.2 Hz, Ester-CH₃), 2.25-3.20 (m, Ph-CH₂-CH(CH₃)-CO₂C₂H₅), 4.00 (q, J=7.2 Hz, Ester-CH₂), 7.14 (s, C₆H₅).

C ₁₂ H ₁₆ O ₂ (192.3)	Ber.	C	74.97	H	8.39
	Gef.	C	75.18	H	8.20

b) 2-Methyl-3-phenylpropionsäurechlorid

Hydrolyse des vorstehenden Esters durch 5 h Kochen mit wäßrig-ethanolischer KOH liefert 74 % 2-Methyl-3-phenylpropionsäure vom Sdp. 98-99°/0.2 Torr (Lit.³²⁰ 150°/1 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): δ=1.12 (d, J=6.3 Hz, CH₃), 2.3-3.4 (m, CH₂-CH), 7.15 (s, C₆H₅), 12.3 (s, CO₂H).

Mit Thionylchlorid wird daraus das Säurechlorid bereitet; Ausb. 63 %, Sdp. 110-112°/12 Torr.

c) 3-Methyl-4-phenylbuttersäure-ethylester 100

Zur Lösung von ca. 0.1 mol Diazomethan in 100 ml Ether werden während 2.5 h bei 0 °C 7.60g (0.046 mol) des vorstehenden Säurechlorids getropft. Sobald kein Stickstoff mehr entweicht, zieht man den Ether i. Vak. ab. Nach der Zugabe von Ethanol wird auf 50 °C erwärmt und in kleinen Portionen 1.50 g (6.4 mmol) Silberoxid zugegeben. Nach Ende der Gasentwicklung wird 2 h gekocht, die kalte Mischung filtriert, eingedampft und destilliert. Ausbeute 41 %, Sdp. 66-68°/0.3 Torr (Lit.³²⁰ 110°/1 Torr). Die Spektren (¹H-NMR, IR) sowie die gaschromatographische Retentionszeit beweisen die Identität mit der aus der Vinyl-Allyl-Isomerisierung hervorgegangenen Substanz (10.9.6.3.).

C ₁₃ H ₁₈ O ₂ (206.3):	Ber.	C	75.69	H	8.80
	Gef.	C	75.90	H	8.84

10.9.7. Präparative Untersuchungen zur Beteiligung von β,β -Dimethylstyrol 11g an der Isomerisierung

10.9.7.1. Deprotonierung von α -Deutero- β,β -dimethylstyrol [α -D₁] 11g mit α -Lithio- β,β -dimethylstyrol 4g

600 mg (4.35 mmol) 4g werden bei -40°C in einer Lösung von 1.10 g (8.33 mmol) [α -D₁] 11g in 50 ml absol. THF gelöst. Nach dem Auftauen wird 18 h bei 20°C aufbewahrt und wie bei 10.9.6.2. in das Methylestergemisch (Ausbeute 18 %) übergeführt. Das Estergemisch enthielt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 57 % 4-Deutero-3-methyl-4-phenyl-3-butensäure-methylester [4-D_1] 98 (Deuterierungsgrad 60-70 %) und 43 % 2-Deutero-3-methyl-2-phenyl-3-butensäure-methylester [2-D_1] 99 vom gleichen Deuterierungsgrad. MS (70 eV): $m/e=191$ ($[\text{D}]\text{M}^+$, 57 %), 190 (M^+ , 25 %), 176 (2 %), 159 ($[\text{D}]$, 16 %), 158 (9 %), 132 ($[\text{D}]$, 100 %), 131 (62 %), 117 (13 %), 116 (20 %), 115 (10 %).

10.9.7.2. Deprotonierung von [α -D₁] 11g durch die Allylverbindung 95

1.14 g (8.3 mmol) 4g werden in 40 ml absol. THF gelöst. Nach 15 h bei 20°C gibt man 980 mg (7.4 mmol) [α -D₁] 11g zu, carbonyliert nach weiteren 15 h bei 20°C und verarbeitet zum Methylestergemisch wie vorstehend. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beträgt der Deuterierungsgrad 50-55 %, das zurückisolierte [α -D₁] 11g ist nur mehr zu 65 % deuteriert.

MS (70 eV): $m/e=191$ ($[\text{D}]\text{M}^+$, 25 %), 190 (M^+ , 24 %), 176 (2 %), 159 (10 %), 158 (9 %), 132 (92 %), 131 (100 %), 117 (12 %), 116 (22 %), 115 (13 %).

10.9.7.3. 4g und (E)-1-Phenylpropen

1.8 g (13 mmol) 4g werden bei -40°C mit einer Lösung von 3.7 g (31 mmol) (E)-Propenylbenzol in 50 ml absol. THF versetzt. Nach 40 h bei 20°C wird wie vorstehend das Methylestergemisch hergestellt. Neben den Methylestern 98 und 99 enthält es laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum höchstens 20 % der analogen Derivate des 1-Phenyl-allyllithiums. Man erkennt sie im Massenspektrum

an der erhöhten Intensität der Peaks 176 und 117.

MS (70 eV): $m/e=190$ (M^+ (98, 99), 37 %), 176 (M^+-14 , 21 %), 158 (10 %), 131 (100 %), 118 (14 %), 117 (Ph-CH=CH-CH_2^+ , 59 %), 116 (16 %), 115 (22 %); vgl. MS bei 10.9.7.1.

10.9.8. Durchführung der kinetischen Messungen

Kristallines 4g wird im NMR-Röhrchen eingewogen (allgem. Vorschrift Kap. 10.2.). Man gibt bei -80°C $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS und die Standardkapillare (siehe 10.1.2.) zu und bestimmt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -40°C die Anfangskonzentration. Beim Arbeiten ohne externen Standard dient das Restsignal des $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\delta = 3.63$, s, breit) zur Konzentrationsbestimmung (weniger zu empfehlen). Vor Beginn der eigentlichen Messung wird das wieder tiefgekühlte Proberöhrchen in die thermostatisierte Sonde des NMR-Geräts gebracht. Nach rascher Feldhomogenisierung können ca. 4-5 min. später die ersten Integrale aufgenommen werden. Nun wird jede Minute integriert, wobei man zumindest alle 2-3 min. auch das Standardsignal (Chloracetonitril, $\delta = 4.33$, s) aufzeichnet. Bei Verfolgung der Allylprotonen-Signale liegt die Absorption des Hilfsstandards THF zwischen denen der Allylprotonen. Nach 2-3 Halbwertszeiten vollendet man die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf 50°C oder 15 h Aufbewahren bei 20°C . Innerhalb der Fehlergrenzen sind Anfangs- und Endkonzentration von 4g bzw. 95 gleich. Die Endkonzentration an 11g kann, besonders wenn erhitzt wird, durch Polymerisation etwas niedriger sein als die Anfangskonzentration. Der Konzentrationsfaktor des inneren Standards $[\text{D}_8]\text{THF}$ verändert sich nicht. Bei der Verfolgung der viel schnelleren Reaktionen in THF/HMPT oder der Deprotonierung von 11g mit anderen Basen verzichtete man auf eine Bestimmung der Anfangskonzentrationen. Die Reaktionspartner wurden dann erst unmittelbar vor Beginn der Messung zusammengegeben.

10.10. Versuche zur Synthese von α -Brom- β,β -di-tert.-butylstyrol 17h

10.10.1. 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanon 10h

Nach Literaturangaben³²¹ wird zunächst aus Pivaloylchlorid, CuCl (oder FeCl₃) und überschüssigem tert.-Butylmagnesiumchlorid 42 % rohes Keton erhalten; daneben entsteht viel Reduktionsprodukt. Zur Reinigung erwärmt man vorsichtig mit NaNO₂/konz. HNO₃³²² und isoliert 16 % reines 10h mit Sdp. 91-93°/107 Torr (Lit.³²¹ 153°/760 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.18 (s).

10.10.2. 3-Benzyl-2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanol 13h

Zur Lösung von 0.3 mol Benzylmagnesiumchlorid in 200 ml Ether tropft man 29.0 g (0.204 mol) Keton 10h in 350 ml THF, destilliert anschließend 150 ml Ether ab und kocht 6 h. Nach saurer Aufarbeitung werden 73 % 13h als farbloses viskoses Öl vom Sdp. 95-97°/0.01 Torr gewonnen.

IR (Film): 3600 (OH), 3082, 3060, 3020, 2955, 2915, 2875 (CH), Banden bei 1603, 1494, 1480, 1452, 1392, 1372, 1087, 1001, 755, 703 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.09 (s, C(CH₃)₃), 1.28 (s, OH), 2.96 (s, CH₂), 7.20 (mc, C₆H₅).

C ₁₆ H ₂₆ O (234.4)	Ber.	C	81.99	H	11.18
	Gef.	C	82.26	H	11.12

Ich beabsichtigte, Ester von 13h in Benzylstellung zu bromieren und anschließend zu 17h zu eliminieren. Es mißlingen jedoch alle Versuche, das Benzoat, Acetat, Xanthogenat oder N-Phenylurethan herzustellen. Entweder trat keine Umsetzung oder aber Dehydratisierung ein.

10.10.3. 2-(1,1-Dimethylethyl)-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-buten 11h

Das Carbinol 13h wird in Pyridin nach Literaturangaben²³ mit Thionylchlorid behandelt. Ausbeute 69 % β,β -Di-tert.-butylstyrol, farblose Flüssigkeit mit Sdp. 128-129°/12 Torr.

IR (Film): 3073, 3055, 3012, 2955, 2910, 2870 (CH), Banden bei 1485, 1390, 1365, 1226, 1193, 749, 698 cm^{-1} .

UV: siehe Tabelle 2; nur Endabsorption bis 250 nm.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.08 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.60 (s, olef. H), 7.08 (mc, C_6H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. 5.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}$ (216.4)	Ber.	C	88.82	H	11.18
	Gef.	C	89.15	H	10.98

Die Dehydratisierung im sauren Milieu (KHSO_4 , H_3PO_4 , PBr_3) liefert nur Zersetzungsprodukte. Auch die Umsetzung des Olefins 11h mit Brom in NaOH oder CCl_4 führt zur Zersetzung.

10.10.4. Umlagerung von 13h mit NBS zu 2,2,5,5-Tetramethyl-4-phenyl-3-hexanon 36

2.34 g (10 mmol) Carbinol 13h werden mit 30 mmol NBS in siedendem CCl_4 umgesetzt, wobei die Reaktion nur vollständig verläuft, wenn mehrmals frischer Starter (Azo-diiso-butyronitril) zugesetzt wird. (Beim Arbeiten mit äquimolarer Menge NBS erzielt man nur teilweise Umsetzung.) Während 30 min. Kochen entstehen Brom und Bromwasserstoff. Man filtriert heiß vom Succinimid ab, dampft i. Vak. ein und destilliert den Rückstand bei $127^\circ/12$ Torr als farblose Flüssigkeit. 36 ließ sich weder durch Destillation noch an Kieselgel (Woelm, Akt. I) mit Cyclohexan oder Benzol vollständig reinigen.

IR (Film): 3090, 3070, 3035, 2975, 2960, 2915, 2875 (CH), 1705 ($\text{C}=\text{O}$), Banden bei 1480, 1466, 1455, 1395, 1365, 1072, 730, 703 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.95 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.98 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.92 (s, tert. H), 7.16 (s, C_6H_5).

MS (70 eV): m/e = 232 (M^+ , 26 %), 176 (100 %), 161 (13 %), 147 (91 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$ (232.4)	Ber.	C	82.70	H	10.41
	Gef.	C	81.80	H	10.21

36 kann weder nach Wolff-Kishner reduziert, noch nach Baeyer-Villiger oder mit KMnO_4 oxidativ abgebaut werden.

10.10.5. Indirekter Strukturbeweis für 36

10.10.5.1. 2,2,5,5-Tetramethyl-4-phenyl-3-hexanol 37

980 mg (4.2 mmol) Keton 36 werden mit überschüssigem Lithiumalanat 4 h in siedendem THF erhitzt. Nach saurer Aufarbeitung destillieren 65 % 37 unter starkem Schäumen bei 150-160° Badtemp./12 Torr.

IR (Film): 3590, 3510 (OH), 3090, 3060, 3027, 2955, 2905, 2868 (CH), Banden bei 1495, 1481, 1469, 1455, 1400, 1370, 1224, 1085, 1073, 1011, 733, 712 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ=0.80 (s, C(CH₃)₃), 0.94 (s, C(CH₃)₃), 2.73 (d, J=1.1 Hz, benzyl. H), 3.98 (d, J=1.1 Hz, CH-OH), 7.20 (mc, C₆H₅), 7.37 (s, breit, OH).

Bei Zusatz von Trifluoressigsäure verschärft sich das OH-Signal, ohne daß die Kopplung der beiden anderen Protonen zusammenbricht.

C ₁₆ H ₂₆ O (234.4)	Ber.	C	81.99	H	11.18
	Gef.	C	81.85	H	10.98

10.10.5.2. 2,2,5,5-Tetramethyl-3-phenyl-3-hexen 38

Umsetzung des Carbinols 37 mit Thionylchlorid in Pyridin nach Literaturangaben²³ führt zu 91 % Reinprodukt vom Sdp. 130-150° (Badtemp.)/12 Torr. Aus Methanol farblose Spieße mit Schmp. 40-42°.

IR (KBr): 3077, 3045, 2992, 2960, 2950, 2900, 2867 (CH), Banden bei 1475, 1464, 1362, 1241, 1203, 1074, 1029, 779, 717, 704 cm⁻¹. UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε)=248 (2.13), 253 (2.22), 258 (2.29), 265 nm (2.16).

¹H-NMR (CCl₄): δ=0.74 (s, C(CH₃)₃), 1.01 (s, C(CH₃)₃), 5.43 (s, olef. H), 7.1 (mc, C₆H₅).

C ₁₆ H ₂₄ (216.4)	Ber.	C	88.82	H	11.18
	Gef.	C	88.45	H	11.16

10.11. 2-(1-Lithio-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethylindan 4i;
Vorstufen, Derivate und Umlagerungen

10.11.1. 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon 10i

2-Indanon wird nach Literaturangaben²² mit Methyljodid/Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol methyliert. Nach der Wasserdampfdestillation erhält man 72 % 10i vom Schmp. 71.5-74° (Lit. 22 75-76.5°, subl.).

¹H-NMR (CCl₄): δ=1.31 (s, CH₃), 7.18 (s, C₆H₄).

10.11.2. 2-Benzyl-1,1,3,3-tetramethyl-2-indanol 13i

Zu 7.3 g (0.3 g-atom) Magnesium in 50 ml Ether werden zunächst etwa 2 g (0.012 mol) Brom getropft. Sobald die heftige Reaktion beendet ist, bereitet man durch Zutropfen von 200 mmol Benzylchlorid in 170 ml Ether die Grignardverbindung und fügt dann 19.0 g (0.1 mol) Tetramethylindanon in 240 ml THF zu. Man destilliert solange Lösungsmittel ab, bis ein Siedepunkt von ca. 60 °C erreicht ist, kocht mindestens 15 h und arbeitet sauer auf. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man zunächst 45 % 13i vom Schmp. 86-87°. Die Mutterlauge wird an bas. Al₂O₃ chromatographiert, wobei zunächst mit Benzol das Ausgangsprodukt 10i und dann mit Essigester das Carbinol 13i eluiert werden. Reinschmelzpunkt 89-90° (Ethanol), Gesamtausbe. 57 %. IR (KBr): 3520, 3500 (OH), 3050, 3010, 2960, 2920, 2860 (CH), Banden bei 1495, 1480, 1450, 1380, 1360, 1080, 1050, 1022, 967, 757, 748, 709, 697 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ=1.07 (s, 2 CH₃), 1.32 (s, OH), 1.38 (s, 2 CH₃), 2.96 (s, CH₂), 7.06 (s, C₆H₄), ca. 7.3 (mc, C₆H₅).

C ₂₀ H ₂₄ O (280.4)	Ber.	C 85.67	H 8.63
	Gef.	C 85.85	H 8.60

10.11.3. 2-Benzyliden-1,1,3,3-tetramethylindan 11i

Das Indanol 13i wird nach Literaturvorschrift²³ mit Thionylchlorid in Pyridin zu 11i dehydratisiert; nach Umkristallisieren aus Ethanol 95 % 11i mit Schmp. 54-56°. Reinschmelzpunkt 58.5-59.5° (Methanol), farblose Würfel.

IR (KBr): 3040, 2950, 2910, 2850 (CH), Banden bei 1480, 1450, 1435, 1355, 1310, 1115, 1070, 1025, 841, 760, 753, 746, 702 cm^{-1} .
 $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =1.29 (s, 2 CH_3), 1.47 (s, 2 CH_3), 6.70 (s, olef. H), 7.12 (mc, C_6H_5), 7.26 (mc, C_6H_4).

UV (Cyclohexan): siehe Tabelle 2; Endabsorption bis 260 nm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ (262.4)	Ber.	C 91.55	H 8.45
	Gef.	C 91.74	H 8.44

Die Dehydratisierung des Indanols 13i mit Säuren gelang nicht.

10.11.4. 2-(1-Brom-phenylmethyl)-1,1,3,3-tetramethyl-2-indanol 16i

8.2 g (29 mmol) des Indanols 13i werden mit 6.5 g (36.5 mmol) NBS in 200 ml CCl_4 und 100 mg Azo-diiso-butyronitril kurz erwärmt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird noch 30 min. erhitzt, heiß vom Succinimid filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Ausbeute quantitativ mit Rohschmp. 65-69°; 16i wird ohne Reinigung weiter verarbeitet.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =0.88 (s, CH_3), 1.19 (s, CH_3), 1.61 (s, CH_3), 1.69 (s, CH_3), 2.38 (breites s, OH), 5.47 (s, benzyl. H), 7.20 (mc, C_6H_5 + C_6H_4).

10.11.5. 2-(1-Brom-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethyl-indan 17i

Der rohe bromierte Alkohol 16i wird nach Literaturangaben²³ mit Thionylchlorid in Pyridin dehydratisiert. Das ölige Rohprodukt kristallisiert beim Aufnehmen mit Ethanol. Ausbeute 74 % (bezogen auf 13i), Schmp. 115.5-116.5° (Ethanol), farblose feine Nadeln.

IR (KBr): 3010, 2990, 2960, 2890 (CH), 1635 (C=C), Banden bei 1585, 1485, 1455, 1443, 1360, 1275, 1248, 1160, 1115, 1073, 1021, 892, 823, 759, 703 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =1.19 (s, 2 CH_3), 1.80 (s, 2 CH_3), 7.18 (mc, C_6H_5), 7.31 (mc, C_6H_4).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{Br}$ (341.3)	Ber.	C 70.38	H 6.20
	Gef.	C 70.46	H 6.12

10.11.6. 1-Brommethyliden-2-(1-brom-phenylmethyl)-2,3,3-trimethylindan 42

Zu 4.48 g (17 mmol) 11i in 50 ml Eisessig tropft man unter Eiskühlung 8.19 g (51 mmol) Brom in 50 ml Eisessig. Nach 30 min. bei Raumtemperatur gießt man in Wasser, extrahiert dreimal mit Ether, wäscht die etherische Phase mit Bisulfitlösung, 2N NaOH und Wasser und trocknet über MgSO_4 . Umkristallisieren des Rohprodukts aus n-Hexan liefert 70 % farbloses 42 vom Schmp. 135-137°. Reinschmp. 142-144° (Hexan). Mit nur einem Äquiv. Brom wird 11i neben 42 zurückerhalten.

IR (KBr): 3085, 3060, 3025, 2995, 2980, 2967, 2952 (CH), 1623 (C=C), Banden bei 1491, 1460, 1448, 1389, 1377, 1364, 1329, 1318, 1251, 1219, 1192, 1156, 1093, 1076, 1069, 1026, 837, 780, 768, 757, 750, 699, 579, 540 cm^{-1} .

UV (CCl_4): λ_{max} (log ϵ): 288 (3.85), 297 nm (3.78).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ =1.03 (s, CH_3), 1.52 (s, CH_3), 1.60 (s, CH_3), 4.72 (s, benzyl. H), 5.48 (s, olef. H), 6.7-8.2 (m, C_6H_5 + C_6H_4).
MS (70 eV): m/e=421 (M^+ , 8 %), 420 (M^+ , 14 %), 419 (M^+ , 9%), 341 (M^+ -Br, 26 %), 339 (M^+ -Br, 28 %), 260 (M^+ -2 Br, 25 %), 251 (M^+ - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}$, 100 %), 249 (M^+ - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}$, 97 %), 215 (9 %).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ (420.1)	Ber.	C	57.17	H	4.80
	Gef.	C	57.37	H	4.75

10.11.7. 1-Brommethyliden-2-(1-ethoxy-phenylmethyl)-2,3,3-trimethylindan

Durch Kochen (1 h) von 42 mit gesättigter ethanolischer KOH erhält man ein Produktgemisch. Nach Reinigung an bas. Al_2O_3 (Merck, Akt. I) kristallisiert die Ethoxy-Verbindung mit Schmp. 123-126°. Die vollständige Reinigung mißlang.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =0.54 (t, J=7 Hz, O- CH_2 - CH_3), 0.90 (s, CH_3), 1.02 (s, CH_3), 1.42 (s, CH_3), 2.81 (q, J=7 Hz, O- CH_2), 4.10 (s, benzyl. H), 5.07 (s, olef. H), ca. 7.2 (mc, C_6H_5 + C_6H_4).

10.11.8. 1-Brommethyliden-2-benzyl-2,3,3-trimethylindan 43

1,20 g (2.86 mmol) 42 werden in 20 ml absol. Ethanol mit 20 mg Palladium (5 % auf Aktivkohle) 15 h bei Normaldruck hydriert.

Der Rückstand kristallisiert aus Ethanol: Ausb. 63 % 43, Schmp. 72.5-74.5°.

IR (KBr): 3095, 3065, 3030, 2985, 2975, 2965, 2942, 2925, 2870, 2860 (CH), 1633 (C=C), Banden bei 1605, 1498, 1471, 1455, 1389, 1376, 1365, 1256, 1076, 786, 773, 750, 703, 692 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ=1.00 (s, 3,3-(CH₃)₂), 1.33 (s, 2-CH₃), 2.26 (d, J=12.5 Hz, benzyl. H), 2.39 (d, J=12.5 Hz, benzyl. H), 5.07 (s, olef. H), 6.6-7.4 (m, C₆H₅ + C₆H₃), 8.25 (mc, ein aromat. H).

C ₂₀ H ₂₁ Br (341.3)	Ber.	C 70.38	H 6.20
	Gef.	C 69.77	H 6.06

Die weitere Reduktion gelingt weder mit Platin/H₂ in Eisessig noch mit Magnesium in Isopropanol oder Ethylmagnesiumjodid.

10.11.9. 2-Benzyl-1-methylen-2,3,3-trimethylindan 44

170 mg (0.50 mmol) Monobromid 43 werden mit 3 ml ca. 1.8 N n-Butyllithium in Hexan 15 h bei Raumtemp. gerührt (Niederschlag). Man zersetzt unter guter Kühlung mit Ethanol und destilliert bei 150-170 Badtemp./0.03 Torr: schwach gelbes zähes Öl, Ausbeute quantitativ. Auch nach der chromatographischen Reinigung an bas. Al₂O₃ (Merck, Akt. I) war 44 noch nicht analytisch rein.

IR (Film): 3080, 3060, 3025, 2960, 2925, 2860 (CH), 1644 (C=C), Banden bei 1603, 1494, 1470, 1453, 1385, 1372, 1362, 1105, 1084, 1030, 1021, 877, 788, 755, 701 cm⁻¹.

UV (C₆H₁₂): λ_{max} (log ε)=250 (3.80), 286 (3.15), 294 nm (3.07).

¹H-NMR (CCl₄): δ=0.98 (s, CH₃), 1.03 (s, CH₃), 1.36 (s, CH₃), 2.27 (d, J=12.5 Hz, benzyl. H), 2.52 (d, J=12.5 Hz, benzyl. H), 4.10 (s, olef. H), 5.30 (s, olef. H), 6.7-7.6 (m, C₆H₅ + C₆H₄). Hydrolysiert man mit Deuteriumoxid statt mit Ethanol, so fehlt das bei tieferem Feld gelegene Olefinsignal.

10.11.10. Unabhängige Synthese von 44

10.11.10.1. 2-Benzyl-3,3-dimethyl-1-indanon 45

3,3-Dimethyl-1-indanon 18 wird nach Literaturangaben^{63,64} mit Benzaldehyd und KOH in Ethanol zum 2-Benzyliden-3,3-dimethyl-1-indanon (Isomerengemisch) kondensiert. Anschließend hydriert

man mit 91 % Ausbeute zu 45; Sdp. 130-170° (Badtemp.)/0.01 Torr.

Die NMR-Spektren stimmen mit den publizierten überein³²³.

10.11.10.2. 2-Benzyl-2,3,3-trimethyl-1-indanon 46

Zu 5.20 g (20.8 mmol) Keton 45 und 1.44 ml (22.9 mmol) Methyljodid in 20 ml tert.-Butanol tropft man 31 mmol Kalium-tert.-butylat in 20 ml tert.-Butanol und erhitzt 60 min. am Dampfbad. Man verdünnt mit Wasser und extrahiert aus der angesäuerten Lösung mit Ether. Nach der Destillation bei 150-175° Badtemp./0.01 Torr erhält man 81 % zähes gelbes Öl, das nicht vollständig rein ist.

IR (Film): 3081, 3060, 3025, 2960, 2922, 2860 (CH), 1712 (C=O), Banden bei 1606, 1496, 1462, 1452, 1373, 1365, 1324, 1288, 1205, 1082, 965, 766, 749, 699 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ=0.97 (s, CH₃), 1.12 (s, CH₃), 1.40 (s, CH₃), 2.70 (s, CH₂), 6.75-7.9 (m, C₆H₅ + C₆H₄).

C ₁₉ H ₂₀ O (264.4)	Ber.	C 86.32	H 7.63
	Gef.	C 87.19	H 7.57

10.11.10.3. 2-Benzyl-1-methylen-2,3,3-trimethylindan 44

Zu 40 mmol Methylmagnesiumbromid tropft man 4.25 g (16.1 mmol) des vorstehenden Ketons 46 in absol. Ether und erhitzt 1.5 h zum Sieden. Die gelbe Farbe von 46 verschwindet erst nach 30 min.. Man hydrolysiert mit viel wäßrigem Ammoniumchlorid und isoliert aus der Etherphase 70 % 2-Benzyl-1,2,3,3-tetramethyl-1-indanol als gelbliches Öl. Sdp. 170-190° Badtemp./0.03 Torr. ¹H-NMR (CCl₄): δ=0.77 (s, CH₃), 1.09 (s, CH₃), 1.38 (s, CH₃), 1.62 (s, CH₃), 1.72 (s, OH), 2.88 (s, CH₂), 6.8-7.65 (m, C₆H₅ + C₆H₄).

Im Vorlauf findet sich bereits etwas Olefin 44. Die Wasserabspaltung mit Thionylchlorid in Pyridin führte zu undefinierten Produkten. Daher erhitzt man 1.52 g (5.43 mmol) dieses Indanols mit 10 mg Hydrochinon und 100 mg Kaliumhydrogensulfat in 10 ml Benzol 1 h am Dampfbad und destilliert nach wäßriger Aufarbeitung bei 130-140° Badtemp./0.02 Torr. Ausb. 78 % schwach gelbes Öl, das auch nach dem Chromatographieren an bas. Al₂O₃ mit

Cyclohexan nicht analytisch rein ist. Bis auf einige Verunreinigungen ist das ^1H -NMR-Spektrum identisch mit dem des bei 10.11.9. erhaltenen Produkts.

10.11.11. 2-(1-Lithio-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethyl-indan 4i

Die Umsetzung von 17i mit n-Butyllithium in Pentan bei Raumtemp. (allgem. Vorschrift Kap. 10.2.) liefert 60-70 % 4i als farbloses, amorphes Pulver. Bromidgehalt einer Probe (bestimmt wie bei 10.3.4.): 15 Gew.%. In Benzol ist 4i nicht löslich. ^1H -NMR: Zum Spektrum des konjugierten Arylrestes (C_6H_5) siehe Tabelle 13, Kap. 4.4.5.; die Protonen des C_6H_4 -Restes absorbieren in THF als Singulett bei $\delta=6.91$ ppm, die Methylprotonen bis herab zu -60°C als Singulett bei $\delta=1.28$ ppm. Auch durch Verdünnen der THF-Lösungen mit Benzol auf das 2-3fache Volumen ist keine Aufspaltung des Methylprotonensinguletts zu erreichen, sondern nur schwache Verbreiterung neben Protolyse. Das Aromatenspektrum verändert sich ebenfalls nicht.

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 14, Kap. 4.4.6.

Mol.-Masse: siehe Kap. 4.3.

10.11.12. Derivate von 4i

10.11.12.1. 2-(1-Deutero-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethyl-indan [α -D]11i, Strukturbeweis für 4i

Einige NMR-Proben von 4i wurden deuterolysiert. Man isolierte in quantitativer Ausbeute [α -D]11i, dessen Deuterierungsgrad je nach Alter der Proben schwankte und maximal 87 % erreichte.

10.11.12.2. 2-(1-Carboxy-phenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethyl-indan

600 mg (2.24 mmol) 4i werden bei -40°C in 50 ml Ether gelöst und in eine Suspension von ca. 100 g Trockeneis in 100 ml Ether gegossen. Nach dem Auftauen trennt man die neutralen Bestandteile (11i) ab und erhält 50 % rohe kristalline Säure. Schmp. $224-226^\circ$ (Cyclohexan), farblose Nadeln.

IR (KBr): 3500-2500 (OH), 2990, 2960, 2930, 2870 (CH), 1690 (C=O), Banden bei 1480, 1455, 1440, 1390, 1360, 1275, 1250, 756, 723, 701 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.17 (s, 2 CH_3), 1.61 (s, 2 CH_3), 7.18 (mc, C_6H_5), 7.33 (mc, C_6H_4).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (306.4)	Ber.	C 82.32	H 7.23
	Gef.	C 82.46	H 7.23

10.11.13. Darstellung des Magnesiumderivats 58i

a) In THF:

1.705 g (5.0 mmol) 17i werden 2 h mit 5 matom Magnesium in 20 ml absol. THF bei Raumtemp. gerührt (Starter $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$). Da eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Methylprotonensignale im undeuterten Lösungsmittel nicht möglich ist, versetzt man mit Deuteriumoxid und isoliert in quantitativer Ausbeute reines $[\alpha\text{-D}]\text{11i}$ (Deuterierungsgrad 70 %).

b) In Ether, Dimerisierung zu 92:

1.00 g (2.93 mmol) 17i und 80 mg (3.29 matom) Magnesium werden in Ether 3 d bei Raumtemp. gerührt (Starter $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$). Erst nach ca. 5 h beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Man versetzt mit Deuteriumoxid, säuert an und extrahiert mit viel Ether. Der kristalline Rückstand der Etherphase wird mit wenig Ethanol erwärmt, wobei 20 % Dimeres 92 nicht in Lösung gehen. Aus der ethanolischen Lösung gewinnt man noch 47 % $[\alpha\text{-D}]\text{11i}$. Reinschmp. des Dimeren 218-221 $^\circ$ (Cyclohexan), wattig verfilzte, farblose Nadeln.

IR (KBr): 3060, 3045, 3025, 3010, 2985, 2975, 2960, 2948, 2913, 2888, 2855 (CH), 1934 (C=C=C), 1582 (C=C), Banden bei 1484, 1479, 1455, 1438, 1364, 1358, 1309, 1187, 1112, 1071, 1025, 904, 807, 769, 759, 751, 706 cm^{-1} .

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 247 (sh, 4.52), 258 (4.58), 266 (4.60), 271 nm (sh, 4.52).

MS (70 eV): m/e = 522 (M^+ , 5 %), 507 (2 %), 261 (M^{++} , 100%), 247 (5 %), 246 (7 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.12 (s, 4 CH_3 des allenisch gebundenen Fünfrings), 1.28 (s, 2 CH_3), 1.61 (s, 2 CH_3), 4.87 (breites t mit $J \approx 3.5$ Hz, allyl. H im 1,4-Cyclohexadienyl-Teil), 5.62

(dd, J=9.5 Hz und 3.5 Hz, 2 olef. H), 5.88 (dd, J=9.5 Hz und ca. 0.9 Hz, 2 olef. H), 7.05 (mc, C₆H₅ + 2 C₆H₄).

¹³C-NMR (CDCl₃ unter Zusatz von Tris(acetylacetonato)chrom(III): δ = 31.13 (2 CH₃), 31.39 (4 CH₃), 31.84 (2 CH₃), 43.05 (allyl. C), 46.99 und 47.12 (quart. C im allenisch gebundenen Fünfring), 48.09 und 48.42 (quart. C im zweiten Fünfring), 106.91 (1 C), 122.31 (2 C), 122.57 (2 C), 125.62 (2 C), 125.95 (2 C), 126.15 (2 C), 127.06 (5 C), 128.55 (2 C), 132.58 (2 C), 137.65, 138.17, 149.08, 150.19 (4 tert. C in den C₆H₄-Resten), 155.26 (2 C=C=C), 199.97 (C=C=C); ohne Zusatz des Chromsalzes verschwindet das Allensignal.

C ₄₀ H ₄₂ (522.8)	Ber.	C	91.90	H	8.10
	Gef.	C	91.88	H	8.17

Carboxyliert man anstelle der Deuterolyse, so isoliert man neben 92 die Carbonsäure aus 10.11.12.2. mit 40 % Ausbeute.

10.11.14. Rearomatisierung von 92 zu 94

120 mg (0.23 mmol) Allen 92 werden mit 300 mg Kalium-tert.-butylat in 15 ml absol. Dimethylformamid 24 h auf 160 °C erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wird mit CH₂Cl₂ extrahiert. Ausbeute 29 % feine farblose Nadeln, Schmp. 218-219° (Cyclohexan), Mischschmp. mit 92 erniedrigt.

IR (KBr): 3045, 3015, 2980, 2955, 2920, 2860 (CH), Banden bei 1504, 1486, 1459, 1447, 1438, 1379, 1364, 1313, 1114, 1102, 1073, 1028, 825, 794, 752, 735, 728, 704 cm⁻¹.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 242 (4.23), 264 (4.02), 272 nm (3.96).

¹H-NMR (CCl₄/CDCl₃): δ = 1.28 (s, 2 CH₃), 1.32 (s, 4 CH₃), 1.45 (s, 2 CH₃), 6.58 (s, olef. H), 6.8-7.5 (m, C₆H₅ + 3 C₆H₄).

C ₄₀ H ₄₂ (522.8)	Ber.	C	91.90	H	8.10
	Gef.	C	91.60	H	8.19

10.12. 1-Lithio-2-(2-methylphenyl)-1,2-diphenylethylen 4j;
Vorstufen und Umlagerungen

10.12.1. 2-Methyl-benzophenon 10j

Man setzt 2-Methyl-phenylmagnesiumbromid und Benzonitril nach Literaturangaben³²⁴ in Ether um und isoliert nach saurer Hydrolyse 89 % 10j vom Sdp. 92-105°/0.1 Torr (Lit.³²⁴ 306-307°/760 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.27 (s, CH₃), 7.0-7.9 (m, C₆H₅ + C₆H₄).

10.12.2. 2-(2-Methylphenyl)-1,2-diphenylethanol 13j

75.0 g (0.41 mol) des Ketons 10j werden mit 0.41 mol Benzylmagnesiumchlorid in Ether nach Literaturangaben²⁴ umgesetzt. Man zersetzt mit viel gesättigter Ammoniumchloridlösung, kristallisiert den Rückstand der etherischen Phase aus Ethanol unter Zusatz einiger Tropfen konz. NH₃ um und gewinnt 75 % farblose Kristalle mit Schmp. 112.5-113.5° (Ethanol).

IR (KBr): 3410 (OH), 3040, 3010, 2940, 2910, 2830 (CH), Banden bei 1605, 1490, 1450, 1440, 1335, 1300, 1210, 1160, 1085, 1045, 1035, 1030, 1005, 995, 950, 938, 780, 758, 753, 729, 705, 692 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.95 (s, CH₃), 2.06 (s, OH), 3.48 (s, CH₂), 6.5-7.7 (m, 2 C₆H₅ + C₆H₄).

C ₂₁ H ₂₀ O (288.4)	Ber.	C 87.46	H 6.99
	Gef.	C 87.49	H 7.01

10.12.3. (Z)- und (E)-1-(2-Methylphenyl)-1,2-diphenylethylen 11j

20.0 g (0.069 mol) des Carbinols 13j werden in 100 ml 2-Propanol mit 5 ml konz. Salzsäure 2 h gekocht. Nach Eindampfen destilliert man bei 145-160°/0.001 Torr und erhält 98 % 11j (Isomeregemisch, Z/E=3:2) als gelbliches Öl, das langsam zu schmierigen Kristallen erstarrt.

UV (C₆H₁₂, Gemisch Z/E=65:35): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 228 (4.24), 295 nm (4.18).

¹H-NMR (CCl₄, Gemisch Z/E=3:2): δ = 2.01 (s, CH₃(Z)), 2.05 (s, CH₃(E)), 6.58 (s, olef. H(E)), 6.8-7.5 (m, 2 C₆H₅ + C₆H₄ + olef. H(Z)).

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol erhält man reines (Z)-Isomer mit Schmp. 73-74°; in der Mutterlauge verbleiben ölige Gemische, die bis zu 70 % (E)-Isomer enthalten. Reines (Z)-11j zeigt gegenüber dem vorstehenden Gemisch eine deutlich intensivere langwelligste UV-Bande, der Z-Konfiguration mit dem trans-Stilben-Chromophor entsprechend.

IR (KBr): 3050, 3000 (CH), Banden bei 1590, 1490, 1450, 1075, 1028, 950, 932, 925, 911, 890, 882, 762, 735, 688 cm⁻¹.

UV (C₆H₁₂): λ_{max} (log ε)=226 (4.26), 297 nm (4.36).

¹H-NMR (CCl₄): δ=2.02 (s, CH₃), 6.7-7.45 (m, olef. H + 2 C₆H₅ + C₆H₄).

MS (70 eV): m/e=270 (M⁺, 100 %), 255 (12 %), 192 (10%), 179 (38 %), 178 (13 %), 126 (7 %), 91 (6 %).

C ₂₁ H ₁₈ (270.4)	Ber.	C	93.29	H	6.71
	Gef.	C	93.63	H	6.71

An Gemischen der beiden Isomeren wurde versucht, das thermische Gleichgewicht durch Erhitzen mit Schwefelsäure in n-Butanol sowie Jod oder Azo-diiso-butyronitril in CCl₄ einzustellen; doch änderte sich das Isomerenverhältnis in keinem Fall. Erst bei Raumtemperatur gelingt die Gleichgewichtseinstellung am 1:1-Gemisch mit überschüssigem n-Butyllithium in Ether oder THF, wobei reines (Z)-Olefin entsteht (NMR; Mischschmp. ohne Depression). Nach der Deuterolyse läßt sich auch dann kein D-Einbau feststellen, wenn vorher noch TMEDA zugesetzt wurde.

10.12.4. (Z)- und (E)-1-Brom-2-(2-methylphenyl)-1,2-diphenylethylen 17j

a) (Z)-Isomer:

Zu 9.0 g (33 mmol) (Z)-11j in 100 ml Chloroform werden unter Eiskühlung 33 mmol Brom in 30 ml Chloroform getropft, wobei ständig HBr entweicht. Nach 1stdg. Rühren schüttelt man mehrfach mit Wasser aus, trocknet über MgSO₄, dampft ein und kristallisiert aus Methanol: 75 % 17j (Isomereengemisch mit 85 % (Z)) als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 70-72°.

¹H-NMR (CCl₄): δ=2.03 (s, 15 % CH₃), 2.29 (s, 85 % CH₃), 6.8-7.5 (m, 2 C₆H₅ + C₆H₄).

Eine definitive Zuordnung der beiden Methylprotonensignale zu

(E)- oder (Z)-Isomer war noch nicht möglich. Mit der Annahme eines Überwiegens von trans-Addition und trans-Eliminierung muß aber (Z)-17j aus (Z)-11j entstehen. Auch die Tieffeldverschiebung des CH_3 -Signals von (Z)-17j, verglichen mit (E)-17j, spricht für die Zuordnung.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man reines (Z)-17j vom Schmp. $72-73^\circ$.

IR (KBr): 3050, 3000, 2900 (CH), Banden bei 1595, 1485, 1440, 1370, 1225, 1150, 1110, 1075, 1025, 957, 851, 800, 791, 766, 760, 734, 693 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.30$ (s, CH_3), 6.8-7.5 (m, 2 C_6H_5 + C_6H_4).

b) (E)-Isomer:

Die direkte Umsetzung des Carbinols 13j mit Brom in Eisessig/Chloroform (1:1) nach Literaturangaben²⁴ erbringt nach Umkristallisieren aus Methanol 82 % 17j als Isomerengemisch (Z/E = 7:3). Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol erhielt ich hier ein an (E)-17j angereichertes (74 %) Gemisch vom Schmp. $103-104^\circ$. Im IR-Spektrum (KBr) zeigten sich deutliche Unterschiede zum (Z)-Isomer nur in der Verschiebung einer Doppelbande bei 800 und 791 cm^{-1} nach 821 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Br}$ (349.3)	Ber.	C	72.22	H	4.91
	Gef.	C	72.27	H	4.91

Im thermischen Gleichgewicht, das durch 2stdg. Kochen von Isomerengemischen mit Jod in CCl_4 erreicht wird, liegen nur 20 % (E)-17j vor.

10.12.5. 1-Lithio-2-(2-methylphenyl)-1,2-diphenylethylen 4j

Nach dem Metall-Halogen-Austausch von 17j (Isomerengemisch) mit n-Butyllithium in Pentan (allgem. Vorschrift Kap. 10.2.) erhält man 70-80 % 4j als gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -10°C): $\delta = 2.02$ (s, CH_3), 5.9-7.6 (m, 2 C_6H_5 + C_6H_4).

Löst man dieses Pulver bei -76°C in THF und hydrolysiert oder deuterolysiert nach 30 min. bei dieser Temp., so isoliert man reines (Z)-11j. Zum gleichen Ergebnis führt die Hydrolyse einer Aufschlammung von 4j in Pentan. Das Pulver ist also reines (Z)-4j.

Die Hydrolyse der Pentan-Mutterlauge ergibt ein Gemisch aus ca. 70 % (Z)- und 30 % (E)-11j, die einer Hexanlösung von n-Butyllithium und 17j (Z/E=7:3) nach 5 min. Reaktionszeit dagegen 11j im Isomerenverhältnis E/Z=7:3; nach 7 h beträgt das Isomerenverhältnis ca. 1:1. Gibt man jedoch THF zu und hydrolysiert nach 10 min. bei +20 °C, so isoliert man wieder reines (Z)-Olefin 11j. Diese Versuche zeigen, daß in THF-Lösung ebenfalls nur (Z)-4j vorliegt.

10.12.6. Cycloheptanderivate 121 und 125 aus 4j

Eine Lösung von 1.15 g (4.2 mmol) kristallinem 4j in 8 ml absol. THF wird nach 90 h bei Raumtemperatur hydrolysiert. Das Rohprodukt (0.96 g, 85 %) ist ein Gemisch von etwa gleichen Mengen Cycloheptanderivat 121, Indanderivat 123 (vgl. Kap. 10.12.7.) und Olefin (Z)-11j. (Im NMR-Röhrchen läßt sich die Reaktion leichter auf der Stufe 121 anhalten; s. unten.)

¹H-NMR von 121 (CCl₄ oder [D₈]THF): δ = 2.87 (mc, 2 CH₂ + CH), 5.72 (s, breit, 3 olef. H), 6.34 (s, olef. H im Siebenring), 6.6-7.4 (m, C₆H₅ + C₆H₄); das Spektrum bleibt bis -31 °C unverändert.

Deuterolyse nach 71 h liefert das gleiche NMR-Spektrum, in dem nur die rechte Flanke des CH₂-Signals niedriger ist.

Das Gemisch ist unzersetzt destillierbar, läßt sich aber chromatographisch nicht ohne Autoxidation von 121 zu 125 auftrennen. Es wird deswegen mit 3.9 mmol Chloranil in Toluol 1.5 h am Dampfbad erhitzt; nach Verdünnen mit Ether fällt viel unverbrauchtes Chloranil aus. Man schüttelt mit verd. Natronlauge aus, trocknet und dampft ein. Die Abtrennung des Cycloheptatrienderivats 125 vom Olefin 11j gelingt chromatographisch nicht (Kieselgel/Hexan). Aus 1-Propanol kristallisiert allein 5-Phenyl-dibenzo[a,d]cyclohepten 125 (=26); Schmp. 110-112°, Mischprobe ohne Depression, NMR- und IR-Spektren sind identisch mit dem unabhängig bereiteten Derivat (vgl. Kap. 10.12.9.4.).

Geschwindigkeitsmessung: Die Umlagerung von 260 mg 4j in 1 ml [D₈]THF ist nach 88 h bei +25 °C im NMR-Röhrchen beendet. Mit einer Halbwertszeit von ca. 20 h entsteht hier ausschließlich das Anion 117 mit breiten Absorptionen.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta=1.8-3.3$ (unaufgelöstes m, 3 H), 4.63 (mc, breit, 2 H), 5.65 (mc, breit 2 H), 6.0-7.5 (m, 10 H).

Bei -4.5°C spalten die Signale im Olefin- und CH_2 -Gebiet auf, ohne daß sich die Auflösung beim weiteren Abkühlen verbessert. Nach der Hydrolyse findet man nur 121 (NMR).

Läßt man die Umlagerung in Gegenwart von etwa 2 Äquivalenten Olefingemisch 11j ablaufen, so verkürzt sich die Halbwertszeit nicht.

10.12.7. Cyclisierung zum Anion 119 bzw. zu trans-1,2-Diphenylindan 123

1.7 g (6.2 mmol) der Lithiumverbindung 4j werden in 20 ml absol. THF 22 h auf 60°C erwärmt. Man versetzt mit Wasser und isoliert aus der etherischen Phase 86 % öliges Rohprodukt, das noch ca. 30 % (Z)-11j enthält. Nach Erhitzen in 15 ml Eisessig mit 1 ml 30proz. Wasserstoffperoxid gießt man auf Wasser, extrahiert mit Ether und reinigt die etherische Lösung durch Chromatographie an bas. Al_2O_3 (Merck, Akt. I). Das Produkt ist jetzt frei von 11j. Umkristallisieren aus Ethanol liefert 30 % 123 als farblose Nadeln vom Schmp. $122-123^\circ$ (Lit.³²⁵ $123-124.5^\circ$). Zum Strukturbeweis vgl. Kap. 10.12.8..

IR (KBr): 3060, 3030, 2940, 2880 (CH), Banden bei 1600, 1495, 1475, 1450, 1077, 1033, 784, 768, 743, 737, 697 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Das ABMX-Spektrum wurde mit Hilfe des Programms LAME8 (Kap. 2.1.3. und 4.4.5.) simuliert. $\delta_{\text{A}}=3.18$ (3-H), $\delta_{\text{B}}=3.30$ (3-H), $\delta_{\text{M}}=3.92$ (2-H), $\delta_{\text{X}}=4.57$ (1-H), $\delta=6.4-7.5$ (m, $2\text{ C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$), $J_{\text{AB}}=-15.9\text{ Hz}$, $J_{\text{AM}}=7.7\text{ Hz}$, $J_{\text{AX}}=-0.17\text{ Hz}$, $J_{\text{BM}}=8.2\text{ Hz}$, $J_{\text{BX}}=-0.16\text{ Hz}$, $J_{\text{MX}}=7.9\text{ Hz}$; Signale des cis-Isomeren sind im NMR-Spektrum nicht zu erkennen.

Hydrolysiert man nach der Cyclisierung mit Deuteriumoxid, so fehlt das Signal bei tiefstem Feld (δ_{X}).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$	(270.4)	Ber.	C	93.29	H	6.71
		Gef.	C	93.34	H	6.61

Lithiumderivat 119:

Erhitzt man eine wie in Kap. 10.12.6. aus 4j bereitete $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung des Anions 117 im NMR-Röhrchen 23 h auf 50°C , so erscheint anstelle des 117-Spektrums dasjenige von 119.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): AMX-Spektrum der Fünfringprotonen mit $\delta = 2.38$ (scheinbares dd mit $J=16$ Hz und $J=2$ Hz), 3.25 (scheinbares dd mit $J=16$ Hz und $J=10$ Hz), 3.83 (scheinbares dd mit $J=10$ Hz und $J=2$ Hz); $\delta = 5.0-7.7$ (m, $2 \text{ C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$).

Nach Protolyse und üblicher Aufarbeitung zeigt sich nur reines trans-1,2-Diphenylindan 123.

10.12.8. Unabhängige Synthese von 123

10.12.8.1. 1,2,3-Triphenylpropen

Benzylmagnesiumchlorid und Benzoesäure-ethylester werden nach Literaturangaben³²⁶ in Ether umgesetzt. Nach Aufarbeitung mit Ammoniumchloridlösung erhält man 64 % 1,2,3-Triphenyl-2-propanol vom Schmp. $67-75^\circ$ (Ethanol; Lit.³²⁷ $86-87^\circ$).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.68$ (s, OH), 3.02 (d, $J=13.5$ Hz, CH_2), 3.20 (d, $J=13.5$ Hz, CH_2), $6.7-7.5$ (m, $3 \text{ C}_6\text{H}_5$).

Die Dehydratisierung dieses Carbinols mit Schwefelsäure in Eisessig³²⁵ führt zu 99 % 1,2,3-Triphenylpropen (Isomerengemisch 3:1) als farblosem Öl, das innerhalb einiger Tage teilweise in feinen Nadeln kristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.66$ (d, $J \approx 1.5$ Hz, $0.25 \text{ CH}_2(\text{Z})$), 4.01 (s, $0.75 \text{ CH}_2(\text{E})$), 6.35 (t, $J \approx 1.5$ Hz, 0.3 olef. H(Z)), $6.7-7.5$ (m, $3 \text{ C}_6\text{H}_5 + \text{olef. H(E)}$).

10.12.8.2. 2,3-Diphenylinden 126

Durch Bromierung des 1,2,3-Triphenylpropens in Chloroform und anschließendes Erhitzen im Chloroform/Eisessig-Gemisch nach Literaturangaben³²⁶ erhält man 36 % Inden 126: Schmp. $174-178^\circ$ (Benzol/Petrolether, Lit.³²⁶ $177-178^\circ$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.88$ (d, $J=1.5$ Hz, benzyl. H), $6.8-7.6$ (m, $2 \text{ C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 + \text{olef. H}$).

10.12.8.3. cis- und trans-1,2-Diphenylindan 123

Die Reduktion des Inden 126 mit Natrium in siedendem Amylalkohol³²⁵ liefert nach saurer Aufarbeitung 90 % 123 (Isomerengemisch).

Durch Umkristallisieren aus 1-Propanol erhält man reines trans-

Isomer vom Schmp. 122-123° (Lit.³²⁵ 123-124.5°).

IR- und ¹H-NMR-Spektren dieses Isomeren sind identisch mit dem bei 10.12.7. erhaltenen Produkt. Der Mischschmp. ist nicht erniedrigt.

Aus der Mutterlauge kristallisieren zunächst noch Mischkristalle beider Isomere; man destilliert deren Mutterlaugenrückstand bei 150-170°/0.001 Torr und isoliert nach Umkristallisieren aus Ethanol das reine cis-Isomere vom Schmp. 83-84° (Lit.³²⁵ 89°).

IR (KBr): 3020, 2950, 2900, 2860 (CH), Banden bei 1600, 1580, 1490, 1470, 1445, 1073, 1025, 795, 762, 752, 746, 698 cm⁻¹; starke Intensitätsunterschiede zum trans-Isomeren.

¹H-NMR (CCl₄), ABMX-Teil (berechnet mit LAME8, vgl. Kap. 10.12.7.): $\delta_A=3.18$ (3-H), $\delta_B=3.33$ (3-H), $\delta_M=3.50$ (2-H), $\delta_X=4.32$ (1-H), $J_{AB}=-16.0$ Hz, $J_{AM}=10.0$ Hz, $J_{AX}=1.0$ Hz, $J_{BM}=8.2$ Hz, $J_{BX}=-0.4$ Hz, $J_{MX}=9.8$ Hz.

Die im Vergleich zum trans-Isomeren erhöhte Kopplung J_{MX} stützt die sterische Zuordnung.

C ₂₁ H ₁₈	(270.4)	Ber.	C	93.29	H	6.71
		Gef.	C	93.20	H	6.78

Nach Behandlung beider Isomere mit n-Butyllithium in THF und anschließender Deuterolyse beobachtet man weder Deuteriumeinbau noch Änderung des Isomerenverhältnisses oder Spaltung des Indangerüsts.

10.12.9. Kationische Cyclisierungen aus Benzylderivaten

10.12.9.1. (Z)-1-(2-Brommethyl-phenyl)-1,2-diphenylethylen 24

17.0 g (62 mmol) 11j (70 % (Z), 30 % (E)) werden in 100 ml CCl₄ mit 75 mmol NBS und 150 mg Azo-diisobutyronitril am Dampfbad erhitzt. Die Reaktion springt gut an. Nach 10 min. wird nochmals Starter zugegeben und 30 min. zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den öligen Rückstand aus viel Ethanol: Ausbeute 76 %, Schmp. 102-104° (dreimal aus Ethanol), farblose feine Nadeln.

IR (KBr): 3050, 3020 (CH), Banden bei 1603, 1490, 1454, 1447, 1222, 1080, 1031, 763, 752, 709, 692 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): $\delta=4.13$ (d, J=10.1 Hz, CH₂), 4.26 (d, J=10.1 Hz, CH₂, gleiches J bei 100 MHz), 6.65-7.6 (m, 2 C₆H₅ + C₆H₄ +

olef. H). Bei ca. +60 °C koalesziert das Dublett der Methylenprotonen.

$C_{21}H_{17}Br$ (349.3)	Ber.	C 72.21	H 4.91
	Gef.	C 71.88	H 4.92

Zum Strukturbeweis erhitzt man das Benzylbromid 24 mit Lithiumalanat in THF 2 h zum Sieden und isoliert nach saurer Aufarbeitung laut 1H -NMR-Spektrum reines (Z)-11j.

Die Umsetzung von 24 mit Aluminiumbromid in CS_2 führt nicht zum Ringschluß, sondern zu Polymeren. Nach der Behandlung von 24 mit n-Butyllithium in Pentan isoliert man kleine Mengen eines nicht weiter untersuchten Kopplungsprodukts $C_{42}H_{34}$ (MS: m/e=538) mit Schmp. 153-155° (Ethanol).

1H -NMR (CCl_4): δ =2.47 (s, breit, 2 benzyl. CH_2), 6.87 (s, 2 olef. H), 6.7-7.5 (m, 4 C_6H_5 + 2 C_6H_4).

Vorwiegend entsteht aber 1-(2-Pentylphenyl)-1,2-diphenylethylen (NMR). Auch mit Phenyllithium oder Lithium ließ sich aus 24 das Benzyllithium-Derivat 111/114 nicht gewinnen.

10.12.9.2. (Z)-1-(2-Ethoxymethyl-phenyl)-1,2-diphenylethylen 25 bzw. 115

8.7 g (26 mmol) des Benzylbromids 24 mußten mit 41 mmol Natriumethylat in 150 ml Ethanol 17 h zum Sieden erhitzt werden.

Man gießt auf Wasser, arbeitet sauer auf und destilliert bei 180-190° Badtemp./0.06 Torr: Ausbeute 78 % zähes rötliches Öl.

IR (Film): 3083, 3058, 3025, 2975, 2927, 2863 (CH), Banden bei 1602, 1495, 1448, 1372, 1352, 1121, 1085, 1034, 763, 694 cm^{-1} .

1H -NMR (CCl_4): δ =0.97 (t, J=7 Hz, $O-CH_2-CH_3$), 3.20 (q, J=7 Hz, $O-CH_2$), 4.10 (s, benzyl. CH_2), 6.6-7.7 (m, 2 C_6H_5 + C_6H_4 + olef. H).

$C_{23}H_{22}O$ (314.4)	Ber.	C 87.86	H 7.05
	Gef.	C 87.70	H 7.05

10.12.9.3. 1,2-Diphenylinden 27 und 5-Phenyl-dibenzo[a,d]cyclohepten 26 bzw. 125

Der vorstehende Benzylether 25 (=115) wird in 100proz. Phosphorsäure 60 h bei 100 °C gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung

fällt das ölige Rohgemisch von 27 und 26 (125) (1:3.5) mit 97 % Ausbeute an. Man läßt in Cyclohexan/Benzol über eine Säule mit bas. Al_2O_3 (Merck, Akt. I) laufen; aus 1-Propanol kristallisiert 26. Reinschmp. $117\text{--}118^\circ$ (Lit.²⁶⁹ 107° , Lit.³²⁸ 108° , Lit.³²⁹ 117°), NMR- und IR-Spektren sind identisch mit dem unabhängig synthetisierten Präparat (Kap. 10.12.9.4.).

IR (KBr): 3050, 3020, 2950, 2890, 2830 (CH), Banden bei 1598, 1490, 1455, 1443, 1428, 1368, 1079, 952, 899, 875, 777, 768, 745, 737, 711, 700 cm^{-1} .

UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 235 (4.34), 295 nm (4.25).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 3.71 (s, CH_2), 6.8–7.6 (m, C_6H_5 + 2 C_6H_4 + olef. H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}$	(268.4)	Ber.	C	93.99	H	6.01
		Gef.	C	94,32	H	5.97

Die Mutterlaugen werden bei $210\text{--}220^\circ$ Badtemp./1 Torr destilliert; aus 1-Propanol und Ethanol erhält man 27 in noch schwach gelben Nadeln mit Schmp. $103\text{--}105^\circ$ (Lit.³³⁰ $108.5\text{--}109.5^\circ$). Laut NMR-Spektrum liegt allein 1,2-Diphenylinden 27 vor; das 2,3-Isomere 126 (Schmp.³²⁶ $177\text{--}178^\circ$) aus Kap. 10.12.8.2. tritt nicht auf.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 3.83 (s, CH_2), 6.9–7.6 (m, 2 C_6H_5 + C_6H_4).

10.12.9.4. Unabhängige Synthese von 5-Phenyl-dibenzo[a,d]cyclohepten 26 bzw. 125

9-Benzoylanthracen (Schmp. $142\text{--}146^\circ$, Lit.³³¹ 148°) wird mit Phosphor und 57proz. Jodwasserstoffsäure in Eisessig 2.5 h zum Sieden erhitzt. Alkalische Aufarbeitung und Umlösen aus Ethanol liefern 42 % NMR-reines 9-Benzoyl-9,10-dihydroanthracen mit Schmp. $85\text{--}112^\circ$ (Lit.³³¹ 101° , Lit.³²⁸ 106°).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 3.92 (d, J = 18 Hz, 10-H), 4.50 (d, J = 18 Hz, 10-H), 5.87 (s, 9-H), 7.0–8.2 (m, 2 C_6H_4 + C_6H_5).

Dieses Keton wird mit LiAlH_4 in Ether 3 h gekocht. Saure Aufarbeitung ergibt 33 % farbloses 9-(Phenyl-hydroxymethyl)-9,10-dihydroanthracen vom Schmp. $154\text{--}155^\circ$ (Lit.³²⁸ $156\text{--}157^\circ$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.10 (d, J = 3.5 Hz, OH), 3.47 (verbreitertes d, J = 19 Hz, 10-H), 3.66 (d, J = 19 Hz, 10-H), 4.23 (d, J = 7 Hz, 9-H), 4.79 (dd, J = 7 Hz, J = 3.5 Hz, benzyl. H), 6.6–7.6 (m, 2 C_6H_4 + C_6H_5).

Die dehydratisierende Ringerweiterung dieses Alkohols zu 26 (125) erfolgt durch 5stdg. Rückflußkochen mit 2 Moläquiv. Phosphorpentoxid in Xylol unter Stickstoff. Nach alkalischer Aufarbeitung wird mehrfach aus Ethanol umkristallisiert: Ausbeute 50 %, Schmp. 112-114° (Lit.^{269,328} 107° und 108°, Lit.³²⁹ 117°).

Die Struktur ist durch mehrere Synthesen gesichert²⁷⁰.

¹H-NMR und IR: siehe Abschnitt 10.12.9.3.

10.12.10. Anionische Cyclisierungen der Benzyllithium-Verbindung 111/114

10.12.10.1. Versuche zur Darstellung der Benzylverbindung 111/114 aus dem Benzylether 115 (25), Cyclisierung zum Siebenring-Anion 117 bzw. 3D,11aH-6-Phenyl-dibenzo-[a,d]cyclohepten [3-D₁]121

630 mg (2 mmol) des Benzylethers 115 (25) werden in 15 ml absol. THF bei -10 °C mit einem Überschuß Lithium versetzt. Nach 5 min. färbt sich die Lösung tief violett. Man rührt 1 h bei -10 °C, filtriert vom überschüssigen Lithium und hydrolysiert mit Deuteriumoxid. Die Destillation bei 170-200°/0.001 Torr liefert das Cyclisierungsprodukt 121 in nahezu quantitativer Ausbeute neben sehr wenig (Z)-11j als gelbes Öl, das nach Aufnehmen mit Ethanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 93-96° kristallisiert. Die vollständige Reinigung gelingt nicht, da das Produkt während der Reinigungsoperationen dehydriert wird (vgl. Kap. 10.12.6.).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.87 (mc, benzyl. CH₂ + tert. H + CHD-Gruppe), 5.72 (mc, 3 olef. H im Cyclohexadien-Rest), 6.34 (s, olef. H im Cycloheptadien-Rest), 7.0 (mc, C₆H₄), 7.19 (mc, C₆H₅) (vgl. 10.12.6.).

MS (70 eV): m/e=271 ([D₁]⁺, 92 %), 270 (100 %), 269 (72 %), 268 (63 %), 192 (50 %), 179 (72 %), 178 (36 %).

Zum ähnlichen Ergebnis führt die Reaktion in Ether, wobei hier aber eine größere Menge (Z)-11j (nach Deuterolyse teilweise in der Methylgruppe deuteriert) entsteht.

Die obige Reaktionsfolge ist leider schlecht reproduzierbar. Meist wird nämlich zusätzlich zur Spaltung des Benzylethers die olefinische Doppelbindung durch das Lithium reduziert. Dies ist

vor allem dann der Fall, wenn die Reaktion bei -10°C nicht anspringt und deswegen bei $0-20^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden muß. Nach Hydro- bzw. Deuterolyse erhält man 1-(2-Methylphenyl)-1,2-diphenylethan bzw. das 1,2-Dideutero-Derivat (siehe unten; Deuteriumeinbau in der Methylgruppe konnte nicht definitiv nachgewiesen werden).

Zur Reindarstellung von 1-(2-Methylphenyl)-1,2-diphenylethan werden 1,0 g (3.7 mmol) (Z)-11j in 30 ml tert.-Butanol mit 4.8 mmol Natrium über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach wäßriger Aufarbeitung kristallisiert man 44 % des Hydrierungsprodukts aus Ethanol: Schmp. $58-58.5^{\circ}$, farblose Kristalle. IR (KBr): 3070, 3030, 2955, 2935, 2870, (CH), Banden bei 1602, 1499, 1457, 1449, 1052, 1034, 773, 761, 754, 732, 700 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=2.01$ (s, CH_3), 3.23 (d, $J=7.5\text{ Hz}$, CH_2), 4.30 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, tert. H), 6.6-7.4 (m, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{ C}_6\text{H}_4$).
 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}$ (272.4) Ber. C 92.60 H 7.40
Gef. C 92.24 H 7.27

10.12.10.2. Versuche zur Deprotonierung von 11j

0.5 g (1.85 mmol) 11j (Isomerengemisch) werden nach Literaturangaben³³² in 20 ml Benzol mit 1.85 mmol Kalium-tert.-butylat und etwa 3 mmol n-Butyllithium bei 0°C versetzt und 30 min. bei Raumtemp. gerührt. Nach der Hydrolyse einer Probe der Lösung mit Deuteriumoxid isoliert man reines (Z)-11j. Der Deuterierungsgrad in der Methylgruppe beträgt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum etwa 25 %. Man setzt der Lösung nun nochmals 4 mmol n-Butyllithium zu und erhitzt 1 h zum Sieden. Die Deuterolyse einer Probe liefert ebenfalls reines (Z)-11j, jedoch wieder nur teilweise deuteriert.

Der Rest der Reaktionsmischung wird mit 10 ml absol. THF versetzt und nach 2 h bei Raumtemp. der Deuterolyse unterworfen. Das isolierte zähe gelbe Öl enthält jetzt etwa 70 % (Z)-11j und 30 % des deuterierten Siebenrings 121. Nach 2.5 h Rückflußkochen enthält das Gemisch der Hydrolyseprodukte keinen Siebenring mehr, sondern trans-1,2-Diphenylindan 123.

Die Deprotonierung von 11j (Isomerengemisch) mit dem n-Butyllithium/TMEDA-Addukt³³³ verläuft in Hexan bei Raumtemp. nur sehr

langsam. Nach 1.5 h bei 60 °C und Verbrauch von ca. 2 Äquivalenten n-C₄H₉Li erhält man laut Massenspektrum ein Gemisch aus [D₀]-, [D₁]- und [D₂]-11j ohne Cyclisierung mit Deuteriumeinbau in der Methylgruppe und einem der Arylreste (wahrscheinlich C₆H₅). Ausbeute 74 %.

MS (70 eV): m/e=272 ([D₂]M⁺, 100 %), 271 ([D₁]M⁺, 75 %), 270 (M⁺, 31 %), 256 (C₂₀H₁₄D, 16 %), 255 (10 %), 194 (C₁₅H₁₀D₂, 10 %), 193 (C₁₅H₁₁D, 14 %), 192 (10 %), 180 (C₁₄H₁₀D, 41 %), 179 (31 %), 92 (C₇H₆D, 4 %), 91 (4 %).

10.13. 1-Lithio-2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethylen 4k; Vorstufen und Umlagerungen

10.13.1. 2,2'-Dimethylbenzophenon 10k

2-Methylbenzoesäure-methylester, dargestellt durch saure Veresterung der entsprechenden Säure (Sdp. 89-92°/11 Torr, Lit.³³⁴ 97°/15 Torr) und 2-Methyl-phenylmagnesiumbromid werden in Ether nach Literaturangaben³³⁵ umgesetzt, das Rohprodukt bei 140-160° Badtemp./10 Torr destilliert und aus Methanol umkristallisiert: Ausbeute 50 %, Schmp. 67-68° (Lit.³³⁵ 72°).

¹H-NMR (CCl₄): δ=2.38 (s, CH₃), 7.20 (mc, 2 C₆H₄).

10.13.2. 1,1-Bis(2-methylphenyl)-2-phenylethanol 13k

Man setzt das Keton 10k und Benzylmagnesiumchlorid²⁴ in Ether um und erhält 66 % des noch unbekannten 13k in farblosen Würfeln vom Schmp. 112-113° (Ethanol). Die kürzere Synthese aus Phenylessigester und 2-Methylphenyl-magnesiumbromid mißlingt. IR (KBr): 3430 (OH), 3050, 3030, 2960, 2920, 2870 (CH), Banden bei 1495, 1485, 1465, 1085, 1033, 995, 778, 773, 757, 748, 733, 726, 707, 701 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ=1.83 (s, CH₃), 2.02 (s, OH), 3.49 (s, CH₂), 6.6-7.5 (m, C₆H₅ + 2 C₆H₄).

C ₂₂ H ₂₂ O (302.4)	Ber.	C 87.38	H 7.33
	Gef.	C 87.62	H 7.45

10.13.3. 1,1-Bis(2-methylphenyl)-2-phenylethylen 11k

450 mg (1.5 mmol) des Carbinols 13k werden in 10 ml 2-Propanol mit einigen Tropfen konz. Salzsäure 20 min. gekocht. Beim Erkalten kristallisieren 94 % farblose Kristalle; Schmp. 68.5-69.5° (2-Propanol).

UV (C_6H_{12}): λ_{max} (log ϵ)=227 (sh, 4.31), 290 nm (4.25).

1H -NMR (CCl_4): 1.99 (s, CH_3), 2.23 (s, CH_3), 6.62 (s, olef. H), 7.0 (mc, 2 C_6H_4 + C_6H_5).

$C_{22}H_{20}$	(284.4)	Ber.	C	92.91	H	7.09
		Gef.	C	92.83	H	7.12

10.13.4. 1-Brom-2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethylen 17k

50.0 g (0.165 mol) des Carbinols 13k und 0.17 mol Brom werden nach Literaturangaben²⁴ wie bei 10.12.4. in Eisessig/Chloroform umgesetzt: Ausbeute 91 % blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 101.5-102° (Ethanol).

IR (KBr): 3050, 3010, 2910, 2860 (CH), Banden bei 1490, 1445, 1380, 1153, 1123, 958, 851, 794, 768, 754, 742, 718, 713, 692 cm^{-1} .

1H -NMR (CCl_4): δ =2.00 (s, CH_3), 2.43 (s, CH_3), 7.05 (mc, 2 C_6H_4 + C_6H_5).

$C_{22}H_{19}Br$	(363.3)	Ber.	C	72.73	H	5.27
		Gef.	C	73.05	H	5.22

10.13.5. 1-Lithio-2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethylen 4k

Nach Halogen-Metall-Austausch von 17k mit n-Butyllithium in Pentan bei Raumtemp. (allgem. Vorschrift Kap. 10.2.) erhält man 60-70 % 4k als blaßgelbes Pulver.

1H -NMR ($[D_8]THF$, -50 °C): δ =1.91 (s, CH_3), 1.96 (s, CH_3), 6.0-7.75 (m, 2 C_6H_4 + C_6H_5). Bei -25 °C koaleszieren die beiden Methylsignale.

1H -NMR (Diethylether): δ =1.85 (s, CH_3), 1.91 (s, CH_3), 6.3-7.7 (m, 2 C_6H_4 + C_6H_5). Keine Koaleszenz bis +40 °C.

Etherische Lösungen von 4k lassen sich auch durch Umsetzung von 17k mit Phenyllithium oder metallischem Lithium darstellen; Methyllithium reagiert dabei nicht.

10.13.6. Derivate von 4k

10.13.6.1. 1-Deutero-2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethylen [1-D]11k

3.63 g (10 mmol) 17k und 20 mmol Lithiumband werden in Ether 6 h bei Raumtemp. gerührt, mit Deuteriumoxid hydrolysiert und sauer aufgearbeitet. Nach der Dest. bei 150-160° Badtemp./0.001 Torr erhält man 73 % [1-D]11k; Schmp. 61-62° (2-Propanol); Deuterierungsgrad >90 % (NMR-spektroskopisch).

IR (KBr): 3050, 3010, 2910, 2830 (CH), Banden bei 1598, 1490, 1440, 1378, 780, 761, 751, 736, 730, 699 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): Siehe 10.13.3.; das Signal des olef. H fehlt.

C ₂₂ H ₁₉ D (285.4)	Ber.	C	92.59	H	7.41
	Gef.	C	92.66	H	7.17

10.13.6.2. 3,3-Bis(2-methylphenyl)-2-phenylpropensäure

3.63 g (10 mmol) 17k werden mit 12 mmol n-Butyllithium in Pentan zu 4k umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend ohne Isolierung der Lithiumverbindung in eine Suspension von Trockeneis in Ether gegossen. Nach Abtrennung der neutralen Bestandteile erhält man 54 % rohe Carbonsäure; farblose Kristalle vom Schmp. 162-164° (Hexan/Cyclohexan).

IR (KBr): 3500-2500 (OH), 3053, 3015, 2920, 2855 (CH), 1688 (C=O), Banden bei 1485, 1450, 1410, 1272, 1227, 754, 729, 703, 693 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.94 (s, CH₃), 2.16 (s, CH₃), ca. 7.0 (mc, 2 C₆H₄ + C₆H₅), 11.43 (s, CO₂H).

C ₂₃ H ₂₀ O ₂ (328.4)	Ber.	C	84.12	H	6.14
	Gef.	C	84.18	H	6.24

10.13.6.3. Bis[2,2-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethenyl]- quecksilber

1.82 g (5 mmol) 17k in 30 ml Ether werden bei -40 °C mit 7 mmol n-Butyllithium (2M in Hexan) innerhalb 10 min. in die Lithiumverbindung übergeführt und dann nach Literaturangaben¹³ bei -40 °C mit Quecksilber(II)chlorid behandelt. Man erhält 76 %

blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 224-226° (Ethanol/Benzol 2:1).
IR (KBr): 3060, 3000, 2910 (CH), Banden bei 1485, 1440, 792, 774, 749, 738, 692 cm⁻¹.

¹H-NMR (CS₂): δ=1.74 (s, CH₃), 1.96 (s, CH₃), 6.25-7.45 (m, 2 C₆H₄ + C₆H₅).

Mol.-Masse: Ber. (C₄₄H₃₈Hg): 767.4

Gef. : 781 (osmometr. in Benzol).

Zur Bereitung salzfreier Lithiumverbindung 4k eignet sich das Präparat nicht, da in THF nur langsame Umsetzung unter Umlagerung und Reduktion erfolgt (Kap. 10.13.7.).

10.13.7. 1,1-Bis(2-methylphenyl)-2-phenylethan und seine in 1- und 2-Stellung deuterierten Analoga

300 mg (1.05 mmol) Olefin 11k werden mit einem Überschuß Lithiumband 3 h in THF oder Ether bei Raumtemp. gerührt. Man versetzt die violette Lösung mit Wasser und isoliert nach saurer Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute das rohe Triphenylethan-Derivat. Die Sublimation bei 100-110° Badtemp./11 Torr liefert farblose Quader vom Schmp. 108-109°.

IR (KBr): 3060, 3010, 2920, 2850 (CH), Banden bei 1602, 1485, 1450, 1050, 787, 762, 752, 737, 724, 702 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ=1.97 (s, 2 CH₃), 3.23 (d, J=7.5 Hz, CH₂), 4.50 (t, J=7.5 Hz, tert. H), 6.7-7.4 (m, 2 C₆H₄ + C₆H₅).

C₂₂H₂₂ (286.4) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.31 H 8.06

Mol.-Masse: 286 (osmometr. in Benzol).

Durch Hydrolyse der Dilithiumverbindung mit Deuteriumoxid erhält man 1,2-Dideutero-1,1-bis(2-methylphenyl)-1-phenylethan.

¹H-NMR (CCl₄): Statt des A₂X-Spektrums wie oben erscheint nur ein breites Singulett der CHD-Gruppe bei δ=3.20 ppm.

Reduziert man [1-D]11k mit Lithium in THF, so gewinnt man nach der Hydrolyse 2-Deutero-1,1-bis(2-methylphenyl)-2-phenylethan. Das A₂X-Spektrum von oben vereinfacht sich zu einem AX-Spektrum mit δ_A=3.25 (CHD), δ_X=4.48 und ²J_{AX}=7.5 Hz. Nach der Deuterolyse entsteht die Trideuteroverbindung.

10.13.8. Vinyl-Benzyl-Umlagerung von 4k (108 $\rightarrow$ 110) und Hydrolyse zum 1-(2-[D₁]methylphenyl)-1-(2-methylphenyl)-2-phenylethylen 112(E)

400 mg (1.38 mmol) der Lithiumverbindung 4k werden bei -40 °C in THF gelöst und 14 h bei +4 °C aufbewahrt. 4k hat sich jetzt vollständig in die Benzylverbindung 110 umgelagert.

¹H-NMR ([D₈]THF, -42.5 °C): δ =2.02 (s, CH₃), 2.53 (breites s, benzyl. H), 3.10 (breites s, benzyl. H), 5.08 (breites t, p-H des Phenylrestes, der die CH₂Li-Gruppe trägt), ca. 6.0 (mc, o- und m-H desselben Phenylrestes), 6.5-7.3 (m, C₆H₅ + C₆H₄). Die Signale der beiden benzyllischen Protonen koaleszieren bei -12 $\pm$ 1 °C.

Nach Hydrolyse mit Deuteriumoxid und saurer Aufarbeitung isoliert man 51 % 112 (Deuterierungsgrad $\approx$ 90 %).

¹H-NMR (CCl₄): δ =1.99 (s, CH₃), 2.25 (t, J $\approx$ 1.7 Hz, CH₂D), 6.65 (s, olef. H), 6.6-7.4 (m, 2 C₆H₄ + C₆H₅); Isotopieshift ca. 1.0 Hz zu höherem Feld.

MS (70 eV): m/e=285 ([D₁]M⁺, 100 %), 284 (M⁺, 10 %), 270 (M⁺-CH₂D, 13 %), 269 (13 %), 194 (29 %).

Setzt man das Vinylbromid 17k oder die Quecksilberverbindung aus 10.13.6.3. mit metallischem Lithium in THF um, oder rührt man 4k in Gegenwart von Lithium in THF bei Raumtemp., so erhält man über die Trilithio-Verbindung nach der Deuterolyse das 1,2-Dideutero-1-(2-[D₁]methylphenyl)-1-(2-methylphenyl)-2-phenylethan. Das NMR-Spektrum unterscheidet sich von dem des [D₂]-Derivats in Kap. 10.13.7. nur durch die Intensität 5 des Methylsignals.

Geschwindigkeitsmessung:

Von einer bei -70 °C hergestellten und geteilten 4k-Lösung in [D₈]THF wird eine Hälfte mit 1 Äquivalent Olefin 11k versetzt. Man läßt beide Ansätze im gleichen Eisbad reagieren. NMR-spektroskopisch ist das rasche Anwachsen des p-Signals (δ =5.18 ppm) und des breiten CH₂-Signals (δ =2.63 ppm) gut zu verfolgen. Da man oberhalb der Koaleszenztemperatur von 4k arbeitet, sind die scharfen Methylsingulets von 108 und 110 deutlich getrennt. Wenn diese Singulets in der olefinfreien Lösung das Höhenverhältnis 2:1 zeigen, ist die Halbwertszeit erreicht (15 min., 0 °C).

Beide Lösungen reagieren gleich schnell, doch scheint sich mit Olefinzusatz auch ein isomeres Benzylderivat (113 ?) zu bilden. Nach 2.5 h bleibt das Spektrum unverändert; Deuterolyse der blauen Lösung liefert 112.

10.13.9. Die Cyclisierung der Benzylverbindung 110 zum Siebenring- und Fünfring-Anion und Hydrolyse zu 3H,11aH-6-(2-Methylphenyl)-dibenzo[a,d]cyclohepten 120 und 1-(2-Methylphenyl)-2-phenylindan 122

Die Cyclisierungen werden in $[D_8]$ THF-Lösung im NMR-Spektrometer verfolgt. Eine wie vorstehend durch Umlagerung von 108 zu 110 bei 0 °C dargestellte Lösung reagiert bei 25 °C mit einer Halbwertszeit von ca. 10 h zum Siebenring-Anion 116. Der Zusatz des Olefins 11k beschleunigt die Cyclisierung erheblich. Deuterolyse nach 24 h liefert in beiden Fällen $[D]120$.

Im präparativen Versuch gewinnt man aus 1.16 g (4 mmol) Vinyl-lithium-Verbindung 4k nach Umlagerung und Hydrolyse 64 % rohen Siebenring 120 als gelbes Öl, verunreinigt mit Olefin 11k. Chromatographie und Destillation bei 160-180° Badtemp./0.05 Torr führen nicht zur Reinigung des autoxidablen 120, doch ist das mit dem von 121 (Kap. 10.12.6.) praktisch identische NMR-Spektrum genügend charakteristisch.

1H -NMR (CCl_4): δ =1.88 (s, CH_3), 2.79 (mc, 2 CH_2 + tert. H), 5.62 (s, breit, 3 olef. H im Cyclohexadien-Teil), 6.13 (s, olef. H im Siebenring), 6.4-7.4 (m, 2 C_6H_4).

Entkopplungsversuch: Beim Einstrahlen bei 2.79 ppm verschärft sich das Olefinsignal bei δ =5.62 ppm; bei umgekehrtem Einstrahlen verändert sich die Struktur des Signals der aliphatischen Protonen (δ =2.79 ppm).

Im deuterierten 120 fehlt die rechte Flanke des Signals bei 2.79 ppm.

MS (70 eV): m/e =284 (M^+ , 95 %), 269 (M^+-CH_3 , 8 %), 196 (77 %), 193 (79 %), 192 (38 %), 181 (62 %), 179 (26 %), 178 (44 %), 166 (15 %), 165 (26 %), 104 (100%).

Die Autoxidation liefert 5-(2-Methylphenyl)-dibenzo[a,d]cyclohepten 124, das nicht kristallisiert, im 1H -NMR-Spektrum aber 125 (bzw. 26, Kap. 10.12.9.3. und 10.12.9.4.) gleicht. Auch

124 lässt sich chromatographisch oder destillativ nicht völlig vom Olefin 11k abtrennen.

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 290 nm (4.06).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.00 (s, CH_3), 3.76 (s, CH_2), 6.5-7.6 (m, 3 C_6H_4).

Zur Fünfringbildung wird die THF-Lösung des Anions 116 20 h auf 50-70 °C erhitzt. Man hydrolysiert, arbeitet wie üblich auf und chromatographiert an bas. Al_2O_3 (Merck, Akt. I). Durch Eluieren mit Cyclohexan werden Verunreinigungen abgetrennt; mit Cyclohexan/Benzol läuft das Produkt aus der Säule. Das Indan-derivat 122 bleibt ölig, ist aber ein einheitliches trans-Iso-mer (NMR).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.97 (s, CH_3), 3.23 (scheinbares d mit $J=8$ Hz, CH_2), 3.94 (scheinbares q mit $J=8$ Hz, 2-H), 4.86 (scheinbares d mit $J=8$ Hz, 1-H), 6.1-7.4 (m, C_6H_5 + 2 C_6H_4).

Zum NMR-Vergleich wurde eine unabhängige Synthese durchgeführt (Kap. 10.13.10.).

10.13.10. Unabhängige Synthese von 1-(2-Methylphenyl)-2-phenyl-indan 122

10.13.10.1. 2,3-Diphenylpropionsäure

56.0 g (0.25 mol) α -Phenylzimtsäure werden in 1.5 l 0.5 N NaOH aufgeschlämmt und an 4 g Raney-Nickel während 12 d hydriert. Die nun klare Lösung wird filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert. Dabei kristallisieren 99 % der farblosen Säure mit Schmp. 80-85° (Lit.³³⁰ 85-92°).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): ABC-Spektrum mit Schwerpunkten bei δ = 3.15 (CH_2) und 3.85 (CH); 6.8-7.5 (m, 2 C_6H_5), 11.8 (s, breit CO_2H).

10.13.10.2. 2-Phenyl-1-indanon

Aus vorstehender Säure bereitet man mit Phosphorpentachlorid das Säurechlorid³³⁰, das ohne Isolierung mit Aluminiumchlorid cycloacyliert wird. Die Destillation des Rohprodukts bei 124-144°/0.2 Torr (Lit.³³⁰ 210-215°/20 Torr) führt zu einem gelben Öl, das nach Aufnehmen mit Ethanol 71 % Indanon vom Schmp. 62-64° (Lit.³³⁰ 74-76°) liefert.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): ABC-Spektrum bei $\delta=2.9-4.3$, $6.8-7.7$ (m, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$).

10.13.10.3. 1-(2-Methylphenyl)-2-phenylinden

15.0 g (72 mmol) 2-Phenyl-1-indanon in 80 ml THF werden zu 76 mmol 2-Methylphenyl-magnesiumbromid in 70 ml Ether getropft und 5.5 h zum Sieden erhitzt. Nach saurer Aufarbeitung wird das rohe 1-(2-Methylphenyl)-2-phenyl-1-indanol, das noch unumgesetztes Keton enthält, in 100 ml Eisessig mit 5 ml konz. Schwefelsäure 1 h gekocht. Man gießt auf Wasser, extrahiert mehrmals mit Ether und chromatographiert das Rohprodukt an bas. Al_2O_3 (Merck, Akt. I) mit Benzol. Ausbeute 60 % farblose Kristalle vom Schmp. $106-107^\circ$ (Hexan).

IR (KBr): 3050, 3010, 2900 (CH), Banden bei 1590, 1490, 1480, 1450, 1440, 757, 724, 685 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=2.04$ (s, CH_3), 3.85 (s, CH_2), 6.65-7.5 (m, 2 $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ (282.4)	Ber.	C	93.57	H	6.43
	Gef.	C	93.59	H	6.34

10.13.10.4. cis- und trans-1-(2-Methylphenyl)-2-phenylindan 122

2.0 g (7.1 mmol) des obigen Indens werden mit 87 mg Natrium in 30 ml siedendem Amylalkohol nach Literaturangaben³²⁵ reduziert. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene gelbe Öl (Isomerenmisch, cis/trans $\approx 3:2$) läßt sich weder durch Destillation bei $150-170^\circ$ Badtemp./0.05 Torr noch durch Chromatographie mit Benzol an bas. Al_2O_3 (Merck, Akt. I) trennen oder reinigen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ähnelt dem der 1,2-Diphenylindane 123 (vgl. 10.12.6. und 10.12.7.3.), und enthält die Signale des ABMX-Spektrums von trans-122 in Kap. 10.13.9..

10.14. 9-(1-Lithio-phenylmethyliden)-2,7-dimethylfluoren 42

10.14.1. N-(Oximinoacetyl)-4-methylanilin

Chloralhydrat wird mit p-Toluidin-hydrochlorid und Hydroxylamin-hydrochlorid in wäßriger Lösung nach Literaturangaben³³⁶ kon-

densiert. Ausbeute 85 %, Zers.P. 164-166° (Lit.³³⁶ 162°).
IR (KBr): 3330, 3150, 3020; 1645 (C=O).

10.14.2. 5-Methyl-anthranilsäure

N-(Oximinoacetyl)-4-methylanilin wird nach Literaturangaben³³⁷,³³⁸ bei 65-70 °C in 90proz. Schwefelsäure eingerührt. Durch Hydrolyse mit Eis gewinnt man 86 % 5-Methylisatin in roten Kristallen mit Zers.P. 173-176° (Lit.³³⁷ 168-170°, Lit.³³⁸ 179-183°).

Oxidation des Isatins in 2.8 N NaOH mit 10proz. Wasserstoffperoxid³³⁸ liefert in quantitativer Ausbeute rohe 5-Methyl-anthranilsäure vom Schmp. 164-167° (Lit.³³⁸ 171-173°).

IR (KBr): 3460, 3360 (NH), 3600-2300 (CO₂H), 1680 (C=O).

10.14.3. 4,4'-Dimethyl-diphensäureanhydrid

Nach Literaturangaben³³⁹ wird die 5-Methyl-anthranilsäure diazotiert und das Diazoniumchlorid mit in situ bereitetem Kupfer(I)-chlorid zur Diphensäure gekuppelt. Ausbeute 40 %, Schmp. 237-241° (Lit.³³⁹ 260-261°).

Durch Destillation mit Acetanhydrid dehydratisiert man in 62 % Ausbeute zum Diphensäureanhydrid: hellbraune Nadeln vom Schmp. 166-167° (Lit.²⁶ 165-166°).

IR (KBr): 1770, 1740 (C=O).

10.14.4. 2,7-Dimethyl-9-fluorenon 10l

Wie beschrieben²⁶ decarboxyliert man das Diphensäureanhydrid im Salzbad bei 350-360 °C über Kupfer und isoliert 69 % 10l vom Schmp. 155.5-156° (CCl₄; Lit.²⁶ 115-126° "polymorph", Lit.²⁵ 157°).

¹H-NMR (CCl₄): δ=2.31 (s, 2 CH₃), 7.20 (mc, 2 C₆H₃).

10.14.5. 9-Benzyl-2,7-dimethyl-9-fluorenon 13l

Eine Lösung von 7.25 g (35 mmol) des Ketons 10l in 100 ml THF wird zu 50 mmol Benzylmagnesiumchlorid in 50 ml Ether getropft. Man destilliert den Ether ab und erhitzt mindestens 15 h zum

Sieden, bis alles Keton umgesetzt ist (gelber Niederschlag). Nach Hydrolyse mit gesätt. NH_4Cl -Lösung wird ausgeschüttelt und aus Cyclohexan umkristallisiert: 70 % farblose Kristalle vom Schmp. 123-125°.

IR (KBr): 3300 (OH), 3075, 3050, 3023, 2998, 2915, 2847 (CH), Banden bei 1492, 1467, 1447, 1438, 1038, 813, 736, 693 cm^{-1} .

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$)=285 (4.21), 293 nm (sh, 4.17).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.88 (s, OH), 2.28 (s, 2 CH_3), 3.06 (s, CH_2), 6.6-7.4 (m, 2 C_6H_3 + C_6H_5).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$	(300.4)	Ber.	C	87.96	H	6.71
		Gef.	C	88.18	H	6.68

10.14.6. 9-Benzyliden-2,7-dimethylfluoren 11l

Nach 1stdg. Kochen des Fluorenols 13l in Methanol mit einigen Tropfen konz. Salzsäure und Reinigung an bas. Al_2O_3 (Petrol-ether) kristallisiert 11l in quantitativer Ausbeute: gelbe Kristalle mit Schmp. 77.5-78.5° (2-Propanol; Lit.²⁵ 83-84°).

IR (KBr): 3030, 2900, 2850 (CH), Banden bei 1485, 1460, 1443, 1415, 895, 817, 753, 740, 700 cm^{-1} .

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$)=255 (4.47), 264 (4.51), 301 (4.21), 311 (4.21), 327 nm (4.15).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.15 (s, CH_3), 2.37 (s, CH_3), 6.8-7.7 (m, 2 C_6H_3 + C_6H_5 + olef. H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}$	(282.4)	Ber.	C	93.57	H	6.43
		Gef.	C	93.29	H	6.37

10.14.7. 9-(1-Brom-phenylmethyliden)-2,7-dimethylfluoren 17l

6.1 g (20.3 mmol) des Fluorenols 13l werden mit Brom im Eis-essig/Chloroform-Gemisch (3:1) nach Literaturangaben²⁴ umgesetzt. Nach Dest. bei 230-240° Badtemp./0.005 Torr und Umkrist. aus Ethanol erhält man 32 % gelbe Kristalle vom Schmp. 102-105°. Die Abtrennung einer Verunreinigung, die beim Destillieren HBr abgibt, gelingt nur schwer.

IR (KBr): 3045, 3010, 2900, 2840 (CH), Banden bei 1613, 1580, 1454, 1436, 1245, 1193, 1126, 1083, 1065, 1024, 889, 863, 813, 750, 739, 708, 691 cm^{-1} .

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$)=258 (4.51), 267 (4.61), 286 (4.20), 305 (4.19), 318 nm (4.19).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =1.93 (s, CH_3), 2.42 (s, CH_3), 5.79 (mc, aromat. 1-H, cis zu C_6H_5), 6.7-7.5 (m, 2 C_6H_2 + C_6H_5), 8.54 (mc, aromat. 8-H, cis zu Br).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Br}$ (361.3)	Ber.	C	73.14	H	4.74
	Gef.	C	72.75	H	4.74

MS Ber. 360.0514 Gef. 360.0511

MS (70 eV): m/e =362 (M^+ , 87 %), 360 (M^+ , 84 %), 281 (53 %), 266 (100 %), 265 (51 %).

10.14.8. 2,7-Dimethyl-9-(1-phenyl-1-pentyliden)-fluoren 55l

2.35 g (6.51 mmol) des Vinylbromids 17l in 30 ml Pentan werden bei 0 °C mit ca. 7.2 mmol n-Butyllithium in 4 ml Hexan versetzt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich rasch von gelb über orange nach braun. Nach 15 h wird carboxyliert; man findet keine Carbonsäure, sondern 74 % des Kopplungsprodukts 55l; gelbe Nadeln mit Schmp. 105.5-106.5° (Ethanol).

IR (KBr): 3045, 3015, 2950, 2915, 2858 (CH), Banden bei 1617, 1603, 1593, 1487, 1456, 1438, 1408, 1375, 1337, 812, 786, 773, 760, 752, 699 cm^{-1} .

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$)=254 (4.81), 265 (4.82), 288 (4.24), 303 (4.26), 313 nm (4.23).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =0.7-2.0 (m, n- C_3H_7), 1.97 (s, CH_3), 2.42 (s, CH_3), 2.90 (mc, allyl. CH_2), 5.73 (mc, 1-H des Fluorenyl-Restes, cis zu C_6H_5), 6.6-7.7 (m, C_6H_5 + C_6H_3 + C_6H_2).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}$ (338.5)	Ber.	C	92.26	H	7.74
	Gef.	C	92.42	H	7.71

Die Umsetzung von 17l mit n-Butyllithium in Pentan bei -72 °C ergibt zunächst 4l als gelben Niederschlag; die sofortige Hydrolyse liefert 11l. Während des Auftauens auf Raumtemp. tritt Verfärbung nach braun und Kopplung zu 55l ein.

10.15. 1-Lithio-3,3-dimethylinden 4m und Vorstufen

10.15.1. 3,3-Dimethyl-1-indanon 18

3-Methylcrotonsäurechlorid, dargestellt aus der Säure mit Thionylchlorid (Ausb. 84 %, Sdp. 75-80°/62 Torr; Lit.³⁴⁰ 145-150°/760 Torr), wird mit Benzol und Aluminiumchlorid²⁹ umgesetzt.

In das eisgekühlte Gemisch von 30.0 g (0.25 mol) Säurechlorid und 32.0 g (0.41 mol) Benzol rührt man während 3 h 42.5 g (0.32 mol) AlCl_3 ein. Anschließend wird weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt und dann allmählich bis 100°C erwärmt. Nach Ausgießen auf Wasser isoliert man über die entsäuerte Etherphase 26-35 % 18 mit Sdp. $106-108^\circ/10$ Torr (Lit.²⁸ $107^\circ/4.7$ Torr, Lit.²⁹ $130-132^\circ/18$ Torr). Im Vorlauf findet sich neben 18 2-Methyl-4-oxo-4-phenyl-2-buten 20.

Die direkte Umsetzung von 3-Methylcrotonsäure, Benzol und 3 Äquivalenten Aluminiumchlorid²⁸ lieferte einmal zwar 69 % reines 18, war aber nicht reproduzierbar; meist trat Polymerisation ein.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.38$ (s, 2 CH_3), 2.45 (s, CH_2), 7.47 (mc, C_6H_4).

10.15.2. 1-Chlor-3,3-dimethylinde 31

Nach Literaturangaben⁶² setzt man das Keton 18 und Phosphorpen-tachlorid in Benzol um, gießt dann auf Wasser und extrahiert mit Benzol. Ausbeute 90 %, Sdp. $81-84^\circ/11$ Torr (Lit.⁶² $103^\circ/12$ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.30$ (s, 2 CH_3), 6.18 (s, olef. H), 7.21 (mc, C_6H_4).

10.15.3. 3,3-Dimethyl-1-indanol 21

8.5 g (53 mmol) Keton 18 werden zu 21 mmol Lithiumalanat in 50 ml THF getropft und 70 min. zum Sieden erhitzt. Nach Zutropfen von Ethanol arbeitet man sauer auf und isoliert 97 % Indanol 21 vom Sdp. $118-121^\circ/12$ Torr (Lit.²⁸ $107^\circ/4.2$ Torr). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist identisch mit dem publizierten²⁸.

10.15.4. 3,3-Dimethylinde 11m

Durch Destillation des Indanols 21 über p-Toluolsulfonsäure (Badtemp. $125^\circ/12$ Torr) werden 67 % des Indens 11m vom Sdp. $75-82^\circ/10$ Torr (Lit.²⁸ $57^\circ/4.8$ Torr) isoliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist identisch mit dem publizierten²⁸.

10.15.5. 1,1-Dimethylindan 32

3,14 g (21.8 mmol) Inden 11m werden in 20 ml Ethanol an Palladium (5 % auf Aktivkohle) während 4 h bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert: Ausbeute 50 %, Sdp. 68-70°/12 Torr (Lit.³⁴¹ 191°).

Die Darstellung von 32 durch Wolff-Kishner- oder Clemmensen-Reduktion von 18 verläuft mit nur 10-30 % Ausbeute.

IR (Film): 3070, 3042, 3020, 2955, 2865 (CH), Banden bei 1478, 1452, 1380, 1361, 1320, 1310, 1293, 1110, 1081, 1024, 756, 724 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ=1.24 (s, 2 CH₃), 1.91 (scheinbares t mit J=7.0 Hz, 2-CH₂), 2.88 (scheinbares t, mit J=7.0 Hz, 3-CH₂), 7.02 (s, C₆H₄).

C ₁₁ H ₁₄ (146.2)	Ber.	C	90.35	H	9.65
	Gef.	C	90.40	H	9.76

10.15.6. 1-Brom-3,3-dimethylinden 17m

10.15.6.1. Über 1,1-Dibrom-3,3-dimethylindan

Zu 1.72 g (10.6 mmol) Indanol 21 in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff werden unter Eiskühlung 20 mmol Phosphortribromid getropft. Nach 45 min. bei 0 °C und 1 h bei 20 °C gießt man auf Eis, extrahiert mit Ether, schüttelt die Phosphorsäure mit 2 N NaOH aus und destilliert 86 % 1-Brom-3,3-dimethylindan bei 110-120° Badtemp./11 Torr. Wegen Verunreinigungen durch 11m kann das Produkt nicht analytisch rein erhalten werden.

¹H-NMR (CCl₄): δ=1.21 (s, CH₃), 1.41 (s, CH₃), 2.41 (scheinbares d mit J=4.5 Hz, 2-H), 2.43 (scheinbares d mit J=6.5 Hz, 2-H), 5.36 (scheinbares t mit J=5.5 Hz, 1-H), 7.1 (mc, C₆H₄).

2.05 g (9.1 mmol) dieses Bromides werden in 40 ml CCl₄ mit 11.2 mmol NBS radikalisch bromiert. Man kocht das Rohprodukt kurz mit gesätt. ethanolischer KOH, gießt auf Wasser, extrahiert mit Ether und destilliert i. Vak.: Ausbeute 88 % gelbes Öl, Sdp. 115-117°/12 Torr. Das Produkt ist mit einer Substanz verunreinigt, die laut Massenspektrum 2 Bromatome enthält (M⁺ bei m/e=300, 302, 304) und im ¹H-NMR-Spektrum Methyl- und Aryl-

protonen mit gleicher Verschiebung wie 17m, aber kein olefinisches Proton zeigt; es handelt sich also wahrscheinlich um 1,2-Dibrom-3,3-dimethylinden 33, dessen destillative Abtrennung nicht möglich ist.

IR (CCl_4): 3067, 3045, 3015, 2970, 2933, 2925, 2895, 2863 (CH), Banden bei 1607, 1588, 1464, 1360, 1029, 1001, 949, 896 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =1.31 (s, 2 CH_3), 6.36 (s, olef. H), 7.18 (mc, C_6H_4).

Nach der radikalischen Bromierung von 1,1-Dimethylinden 32 mit 2 Äquivalenten NBS in CCl_4 isoliert man 15 % ähnlich verunreinigtes 17m.

10.15.6.2. Über 1,2-Dibrom-3,3-dimethylinden 14m

Nach der Bromaddition an 11m in CCl_4 bei 0 °C erhält man in quantitativer Ausbeute ein Gemisch aus cis- und trans-1,2-Dibrom-3,3-dimethylinden etwa im Verhältnis 10:6. Ihre NMR-Zuordnung wurde unter der Annahme $^3J(\text{cis}) > ^3J(\text{trans})$ getroffen⁵⁰.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

cis-14m: δ =1.16 (s, CH_3), 1.34 (s, CH_3), 4.27 (d, J =8.3 Hz, 2-H), 5.33 (d, J =8.3 Hz, 1-H), 7.20 (mc, C_6H_4).

trans-14m: δ =1.25 (s, CH_3), 1.37 (s, CH_3), 4.20 (d, J =6.0 Hz, 2-H), 5.43 (d, J =6.0 Hz, 1-H), 7.20 (mc, C_6H_4).

Die Destillation des Gemisches liefert unter HBr-Abspaltung 63 % cis-14m (≤ 10 % trans-14m) vom Sdp. 145-149°/11 Torr. Man erhitzt cis-14m mit gesätt. ethanolischer KOH 1 h auf 50 °C, gießt auf Wasser, extrahiert mit Ether und gewinnt nach der Destillation i. Vak. 90 % 17m. Das als Verunreinigung (≤ 10 %) enthaltene 2-Brom-3,3-dimethylinden bildet sich bei der thermischen oder Basenbehandlung aus trans-14m sehr leicht.

2-Brom-3,3-dimethylinden, $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ =1.23 (s, 2 CH_3), 6.68 (s, 1-H), 7.12 (mc, C_6H_4) (im Gemisch mit 17m).

10.15.6.3. Aus 1-Chlor-3,3-dimethylinden 31 (Strukturbeweis)

3.56 g (20 mmol) 31 werden in 20 ml THF mit ca. 50 mmol Lithiumband 4 h gerührt. Man entfernt überschüssiges Lithium und versetzt mit 1,2-Dibromethan bis zur Entfärbung. Saure Aufarbeitung und Destillation ergeben 28 % unreines 17m.

Die Chlorverbindung 31 setzt sich mit Lithium in siedendem Ether oder mit Magnesium in siedendem Ether und THF nicht um.

10.15.7. 1-Lithio-3,3-dimethylinden 4m (Monoetherat)

1.5 g (6.7 mmol) 17m in 15 ml Pentan werden mit 8 mmol n-Butyllithium versetzt. Nach 1 h gibt man zur klaren Lösung 1 ml absol. Ether, wobei binnen kurzer Zeit 50-80 % Monoetherat als farbloses, amorphes Pulver ausfallen. Es ist in Ether nur nach TMEDA-Zugabe löslich und zeigt dann das gleiche $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie in THF.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): δ = 1.15 (s, 2 CH_3), 6.36 (s, 2-H), 6.8 (mc, C_6H_3), 7.38 (mc, 6-H im Arylrest); Ether-Resonanzen bei 1.08 (t, $J=7$ Hz, 2 CH_3), 3.38 (q, $J=7$ Hz, 2 OCH_2).

Ohne Etherzusatz bleibt 4m in Pentan gelöst. Die Deuterolyse einer THF-Lösung des Monoetherats liefert reines 1-Deutero-3,3-dimethylinden [1-D]11m, das man auch durch Deuterolyse einer nach 10.15.6.3. aus der Chlorverbindung 31 und Lithium bereiteten Lösung von 4m erhält.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF): δ = 1.26 (s, 2 CH_3), 6.32 (s, verbreitert, 2-H), 7.13 (mc, C_6H_4).

10.15.8. 3,3-Dimethyl-1-indencarbonsäure

Das 4m-Monoetherat wird wie bei 10.3.5. carboxyliert. Nach Abtrennen der neutralen Bestandteile erhält man 45 % nahezu reine Carbonsäure; Schmp. 168-170° (Ethanol/Wasser).

IR (KBr): 3200-2300 (OH), 2975, 2962, 2855 (CH), 1687 (C=O), Banden bei 1606, 1595, 1574, 1465, 1452, 1418, 1304, 1269, 1234, 1151, 1086, 1010, 936, 898, 876, 783, 748, 698 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.37 (s, 2 CH_3), 7.30 (mc, C_6H_3), 7.95 (mc, 6-H im Arylrest), 12.1 (s, breit, CO_2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2)	Ber.	C 76.57	H 6.43
	Gef.	C 76.44	H 6.60

10.16. Vinylolithium 4n und Vorstufen

10.16.1. Tetravinylzinn

Die bekannte Synthese³⁴² aus Vinylmagnesiumbromid und Zinntetrachlorid in THF liefert 51 % Zinnverbindung vom Sdp. 72°/38 Torr (Lit.³⁴² 67-70°/28 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): ABC-Spektrum bei δ = 5.0-7.0 ppm.

10.16.2. Vinylolithium 4n

Nach der Literaturvorschrift³⁴³ erhält man aus Tetravinylzinn und etwa 2 Äquivalenten n-Butyllithium in Pentan 56 % 4n als farbloses Pulver.

¹H-NMR (THF, analysiert mit LAME8; vgl. Ether⁸): δ = 7.25 (1-H), 6.66 (2-H, trans zu Li), 5.92 (2-H, cis zu Li), ²J = 7.56 Hz, ³J_{cis} = 18.81 Hz, ³J_{trans} = 23.98 Hz; bis -47 °C keine Linienverbreiterung.

10.17. 2-Lithiopropen 4o und Vorstufen

10.17.1. 2-Brompropen 17o

Man bromiert zunächst 2-Methylpropensäure und spaltet aus dem Dibromid (Schmp. 40-42°; Lit.³⁴⁴ 46-48°) mit Pyridin während 2 h bei 100 °C Kohlendioxid und Bromwasserstoff ab³⁴⁴. Es wird in eiskalte, halbkonz. Salzsäure gegossen und mit Ether ausgeschüttelt. Das Bromid 17o siedet bei 46.5-48° (Lit.³⁴⁴ 48-49°, Lit.³⁴⁵ 47-48°/742 Torr).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.30 (t, J $\approx$ 1 Hz, CH₃), 5.30 (mc, 3-H, cis zu Br), 5.50 (mc, J $\approx$ 1 Hz, 3-H trans zu Br); vgl. Lit.³⁴⁶.

10.17.2. 2-Lithiopropen 4o

Durch 2stdg. Rühren von 17o mit Lithiumband in Ether bei 20 °C wird eine etherische Lösung von 4o hergestellt. Zur Messung in anderen Solventien zieht man den Ether i. Hochvak. ab (mindestens 1 Äquivalent bleibt dabei an 4o gebunden) und löst den öligen Rückstand im neuen Lösungsmittel.

$^1\text{H-NMR}$ (Ether; vgl. Lit.⁹): $\delta=2.03$ (mc, CH_3), 5.60 (dq, $^2\text{J}\approx 5.5$ Hz, $^4\text{J}\approx 1.0$ Hz, 1-H cis zu Li), 6.05 (dq, $^2\text{J}\approx 5.5$ Hz, $^4\text{J}\approx 1.7$ Hz, 1-H trans zu Li). Das Spektrum verändert sich bis -62°C oder bei Zusatz von Pentan nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (THF): $\delta=1.88$ (mc, C_6H_3), 5.02 (mc, $^2\text{J}\approx 7.5$ Hz, $^4\text{J}\approx 1.3$ Hz, 1-H cis zu Li), 5.92 (mc, $^2\text{J}\approx 7.5$ Hz, $^4\text{J}\approx 1.3$ Hz, 1-H trans zu Li). Das Spektrum verändert sich bis -62°C oder bei Zusatz von Pentan nicht; 4o ist in THF bei Raumtemp. mehrere Tage stabil.

10.18. (Z)-1-Lithiopropen (Z)-4p und Vorstufen

10.18.1. (Z)-1-Brompropen (Z)-17p

Fragmentierung von Dibrombuttersäure (Schmp. $77-80^\circ$; Lit.⁶ 84° , Lit.³⁴⁴ $87-88^\circ$) mit verd. Natronlauge bei pH $\sim 7-10$ führt zu 31 % (Z)-17p mit Sdp. $56-59^\circ$ (Lit.^{6,344} $58^\circ/760$ Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): ABX₃-Spektrum mit $\delta=1.72$ (mc, CH_3), 6.05 (mc, 2-H), 6.18 (mc, 1-H).

10.18.2. (Z)-1-Lithiopropen (Z)-4p

4p wird wie 4o (Kap. 10.17.2.) aus 17p und Lithium in Ether dargestellt^{6,9}. Es ist in THF nur ca. 1 h haltbar.

$^1\text{H-NMR}$ (THF, berechnet mit LAME8): $\delta=6.23$ (1-H), 7.08 (2-H), $^3\text{J}_{\text{H-CH}_3}=6.00$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=16.07$ Hz, $^4\text{J}=-1.15$ Hz.

$^1\text{H-NMR}$ (THF + 20 % HMPT): $\delta=6.31$ (1-H), 7.06 (2-H), $^3\text{J}_{\text{H-CH}_3}=5.8$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=15.7$ Hz, ^4J nicht aufgelöst.

$^1\text{H-NMR}$ (Ether; vgl. Lit.⁹): $\delta=1.83$ (dd, CH_3), 6.12 (1-H), 7.17 (2-H), $^3\text{J}_{\text{H-CH}_3}=6.2$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=16.7$ Hz, $^4\text{J}\approx 1.1$ Hz. Bis -40°C

keine Linienverbreiterung.

Signale von (E)-4p⁹ sind nicht zu erkennen.

Nach der Carboxylierung einer bereits stark zersetzten NMR-Probe (THF, 2 h Raumtemp.) isoliert man in sehr geringer Menge (Z)-Crotonsäure, die nach einem Spektrenvergleich etwa 10-20 % (E)-Crotonsäure enthält.

Literaturverzeichnis

- 1) D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York, London 1965
- 2) M. Szwarc, Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1972
- 3) M. Schlosser, Polare Organometalle, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1973
- 4) D.Y. Curtin und E.E. Harris, J. Am. Chem. Soc. 73, 2716 (1951)
- 5) Dieselben, ib. 73, 4519 (1951)
- 6) E.A. Braude und J.A. Coles, J. Chem. Soc. 1951, 2078
- 7) D.Y. Curtin und J.W. Crump, J. Am. Chem. Soc. 80, 1922 (1958)
- 8) C.S. Johnson, M.A. Weiner, J.S. Waugh und D. Seyferth, ib. 83, 1306 (1961)
- 9) D. Seyferth und L.G. Vaughan, ib. 86, 883 (1964)
- 10) A.S. Dreiding und R.J. Pratt, ib. 76, 1902 (1954)
- 11) F.G. Bordwell und P.S. Landis, ib. 79, 1593 (1957)
- 12) D.Y. Curtin, H.W. Johnson, jr., und E.G. Steiner, ib. 77, 4566 (1955)
- 13) D.Y. Curtin und W.J. Koehl, jr., Chem. Ind. (London) 1960, 262; J. Am. Chem. Soc. 84, 1967 (1962)
- 14) A.N. Nesmeyanov und A.E. Borisov, Tetrahedron 1, 158 (1957)
- 15) E.J. Panek, B.L. Neff, Houngh Chu und M.G. Panek, J. Am. Chem. Soc. 97, 3996 (1975)
- 16) P. West, R. Waack und J.I. Purmort, ib. 92, 840 (1970)
- 17) R. Waack und P.E. Stevenson, ib. 87, 1183 (1965)
- 18) R. Waack und P. West, J. Organomet. Chem. 5, 188 (1966)
- 19) M.V. Grignard, Ann. Chim. (Paris) [7] 24, 467 (1901)
- 20) M. Tiffeneau, ib. [8] 10, 365 (1907)
- 21) N.C. Cook und W.C. Percival, J. Am. Chem. Soc. 71, 4141 (1949)
- 22) J.E. Starr und R.H. Eastman, J. Org. Chem. 31, 1393 (1966)
- 23) M.S. Newman, A. Arkell und T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. 82, 2498 (1960)
- 24) C.F. Koelsch, ib. 54, 2487 (1932)

- 25) E.D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg, E. Loewenthal, B. Pullman und A. Pullman, Bull. Soc. Chim. Fr. 1951, 669
- 26) M.S. Newman und P. Zelen, Ohio J. Sci. 65, 187 (1965); ref. C.A. 63, 11454a (1965)
- 27) J.J. Godfroid, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2953
- 28) A. Bosch und R.K. Brown, Can. J. Chem. 42, 1718 (1964)
- 29) Buu-Hoi und R. Royer, Bull. Soc. Chim. Fr. 1947, 812
- 30) E. Bergmann, H. Taubadel und H. Weiß, Ber. Deut. Chem. Ges. 64, 1493 (1931)
- 31) C.F. Koelsch und C.D. LeClaire, J. Org. Chem. 6, 516 (1941)
- 32) L. Ames, E. Chaitman und F. Grant, ib. 26, 1299 (1961)
- 33) H. Suzuki, Electronic Absorption Spectra and Geometry of Org. Molecules, Kap. 13, S.293, Academic Press, New York, London 1967
- 34) E.A. Braude und F. Sondheimer, J. Chem. Soc. 1955, 3773
- 35) E. Gey, J. Prakt. Chem. 312, 823 (1970)
- 36) L.H. Schwartzman und B.B. Corson, J. Am. Chem. Soc. 78, 322 (1956)
- 37) K.S. Dhami und J.B. Stothers, Can. J. Chem. 43, 510 (1965)
- 38) W.H. Urry und M.S. Kharasch, J. Am. Chem. Soc. 66, 1438 (1944)
- 39) G.K. Hamer, I.R. Peat und W.F. Reynolds, Can. J. Chem. 51, 915 (1973)
- 40) J.P. Maier und D.W. Turner, J.C.S. Faraday II 69, 169 (1973)
- 41) T. Kobayashi, K. Yokota und S. Nagakura, J. Electron Spectr. 2, 449 (1973)
- 42) Gurudata, J.B. Stothers und J.D. Talman, Can. J. Chem. 45, 731 (1967)
- 43) N. Sheppard und R.M. Lynden-Bell, Proc. Roy. Soc., Ser. A 269, 385 (1962)
- 44) C.W. Haigh, in E.F. Mooney, Ann. Reports on NMR Spectr. 4, 311 (1971); LAME8 ist die Münchner Modifikation von R. Knorr
- 45) D.J. Bertelli, T.G. Andrews, jr., und P.O. Crews, J. Am. Chem. Soc. 91, 5286 (1969)

- 46) J.M. Read, jr., R.E. Mayo und J.H. Goldstein, J. Mol. Spectrosc. 22, 419 (1967)
- 47) R.J. Abraham und S. Castellano, J. Chem. Soc. B 1970, 49
- 48) J. Beeby, S. Sternhell, T. Hoffmann-Ostenhof, E. Pretsch und W. Simon, Anal. Chem. 45, 1571 (1968)
- 49) J.A. Pople und G.A. Segal, J. Chem. Phys. 44, 3289 (1966)
- 49a) Herrn Dr. H.U. Wagner danke ich für die Überlassung der Rechenprogramme zu CNDO/2, MINDO/3, INDO und Gaussian 70 ("ab-initio")
- 50) S. Sternhell, Quart. Rev. (London) 23, 236 (1969) und darin zitierte Literatur
- 51) D. Aksnes und F.H. Kronhaug, Acta Chem. Scand. 25, 1871 (1971)
- 52) J.T. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell, "¹³C-Kernresonanzspektroskopie" in Methoden der Analyse in der Chemie, Band 16, Akad. Verl.-Ges., Frankfurt a.M. 1973
- 53) G.L. Nelson, G.C. Levy und J.D. Cargioli, J. Am. Chem. Soc. 94, 3089 (1972)
- 54) R.A. Friedel und H.L. Retcofsky, ib. 85, 1300 (1963)
- 55) G.A. Olah, Friedel-Crafts Chemistry, S. 788, Wiley-Interscience, New York 1973
- 56) W. Taylor, J. Chem. Soc. 1937, 343
- 57) A.D. Allen und C.D. Cook, Can. J. Chem. 41, 1084 (1963)
- 58) L.I. Smith und H.H. Hoehn, J. Am. Chem. Soc. 63, 1175 (1941)
- 59) J.V. Nef, Liebigs Ann. Chem. 308, 264 (1899)
- 60) R.C. Fahey und Do Jae Lee, J. Am. Chem. Soc. 88, 5555 (1966)
- 61) W.H. Perkin, J. Chem. Soc. 35, 136 (1879)
- 62) G. Wittig und H. Heyn, Chem. Ber. 97, 1609 (1964)
- 63) B.D. Pearson, R.P. Ayer und N.H. Cromwell, J. Org. Chem. 27, 3038 (1962)
- 64) J.L. Imbach, G. Maury und N.H. Cromwell, Bull. Soc. chim. Fr. 1969, 3889
- 65) D.R. Davis und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 84, 2252 (1962)
- 66) M. Barfield, C.J. Macdonald, I.R. Peat und W.F. Reynolds, ib. 93, 4195 (1971)

- 67) T. Yoshino, Y. Manabe und Y. Kikuchi, ib. 86, 4670 (1964)
- 68) M. Buza und E.I. Snyder, ib. 88, 1161 (1966)
- 69) C.A. Grob und G. Cseh, Helv. Chim. Acta 47, 194 (1964)
- 70) Z. Rappoport und Y. Apeloig, Proc. Israel. J. Chem. 7, 34 (1969); J. Am. Chem. Soc. 91, 6734 (1969)
- 71) D.R. Kelsey und R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 92, 228 (1970)
- 72) L.I. Miller und D.A. Kaufman, ib. 90, 7282 (1968)
- 73) R.W. Bott, C. Eaborn und D.R.M. Walton, J. Chem. Soc. 1965, 384
- 74) D.S. Noyce und M.D. Schiavelli, J. Am. Chem. Soc. 90, 1020, 1023 (1968)
- 75) M. Batiz-Hernandez und R.A. Bernheim, Progress NMR-Spectroscopie 3, 63 (1967)
- 76) A.E. Borisov und N.V. Novikova, Izvest. Akad. Nauk, Otdel. Khim. 1957, 1258; ref. C.A. 52, 6238f (1958)
- 77) Lit.³. S. 39
- 78) C. Carvajal, K.J. Tölle, J. Smid und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. 87, 5548 (1965)
- 79) M. Schlosser, J. Organomet. Chem. 8, 9 (1967)
- 80) D. Seyferth, Progress Inorg. Chem. 3, 129 (1962) auf S.164
- 81) B. Bartocha, C.M. Douglas und M.Y. Gray, Z. Naturforsch. B 14, 809 (1959)
- 82) R.G. Anderson, M.B. Silverman und D.M. Ritter, J. Org. Chem. 23, 750 (1958)
- 83) G. Fraenkel, D.G. Adams und J. Williams, Tetrahedron Lett. 1963, 767
- 84) D. Seyferth und L.G. Vaughan, J. Organomet. Chem. 1, 201 (1963)
- 85) K. Mislow, R. Graeve, A.J. Gordon und G.H. Wahl, jr., J. Am. Chem. Soc. 86, 1733 (1964)
- 86) H.C. Brown und G.J. McDonald, ib. 88, 2514 (1966)
- 87) A. Maercker und K. Weber, Liebigs Ann. Chem. 756, 43 (1972)
- 88) A. Maercker und R. Geuß, Chem. Ber. 106, 733 (1973)
- 89) E.A. Halevi, in S. Cohen, A. Streitwieser und R.W. Taft, Progress Physical Org. Chem. 1, 109 (1963)

- 90) R.E. Carter und L. Melander, Adv. Physical Org. Chem. 10, 1 (1973)
- 91) M. Ohtsuru, K. Tori, J.M. Lehn und R. Seher, J. Am. Chem. Soc. 91, 1187 (1969)
- 92) Lit.³, S. 11 und S. 15 sowie darin zitierte Literatur
- 93) G. Fraenkel, C.E. Cottrell und D.T. Dix, J. Am. Chem. Soc. 93, 1704 (1971) und dort zitierte Literatur
- 94a) G.E. Parris und E.C. Ashby, ib. 93, 1206 (1971)
- b) E.C. Ashby, J. Laemmle und H.M. Neumann, Accounts Chem. Res. 7, 272 (1974)
- 95) G.R. Peyton und W.H. Glaze, Theor. Chim. Acta 13, 259 (1969)
- 96) R.P. Zerger und G.D. Stucky, J.C.S. Chem. Commun. 1973, 44
- 97) "Gaussian 70": W.J. Hehre, R.F. Stewart und J.A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969); W.J. Hehre, R. Ditchfield, R.F. Stewart und J.A. Pople, ib. 52, 2769 (1970)
- 98) N.C. Baird, R.F. Barr und R.K. Datta, J. Organomet. Chem. 59, 65 (1973)
- 99) M.J. Albright, W.M. Buttler, T.J. Anderson, M.D. Glick und J.P. Oliver, J. Am. Chem. Soc. 98, 3995 (1976)
- 100) J.E. Williams, jr., und A. Streitwieser, jr., ib. 97, 2634 (1975)
- 101) A.H. Cowley und W.D. White, ib. 91, 34 (1969)
- 102) R. Zerger, W. Rhine und G.D. Stucky, ib. 96, 6048 (1974)
- 103) I. Craubner, Z. Phys. Chem. 51, 225 (1966)
- 104) E. Zintl und A. Harder, Z. Phys. Chem., Abt. B 28, 478 (1935)
- 105) Lit.³, S. 8 und dort zitierte Literatur
- 106a) D.P. Novak und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 94, 3793 (1972)
- b) T.V. Talalaeva, A.N. Rodinov und K.A. Kocheshkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 140, 847 (1961); 150, 174 (1964); zitiert in Lit.^{106a}
- 107) K. Ekelin und L.G. Sillén, Acta Chem. Scand. 7, 987 (1953)
- 108) W.H. Glaze und C.H. Freeman, J. Am. Chem. Soc. 91, 7198 (1969)

- 109) R.K. Harris, Chem. Soc. Reviews 5, 1 (1976)
- 110) T.L. Brown, Accounts Chem. Res. 1, 23 (1968)
- 111) T.L. Brown, D.W. Dickerhoof und D.A. Bafus, J. Am. Chem. Soc. 84, 1371 (1962)
- 112) J.B. Smart, R. Hogan, P.A. Scherr, M.T. Emerson und J.P. Oliver, J. Organomet. Chem. 64, 1 (1974)
- 113) R. Waack, L.D. McKeever und M.A. Doran, J.C.S. Chem. Commun. 1969, 117
- 114) L.M. Seitz und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 88, 2174 (1966)
- 115) R. Waack, M.A. Doran und E.B. Baker, J.C.S. Chem. Commun. 1967, 1291
- 116) J.A. Ladd und J. Parker, J. Organomet. Chem. 28, 1 (1971)
- 117) A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Univ. Press, London und New York 1962
- 118) T.C. Farrar und E.D. Becker, Pulse and Fourier-Transform NMR, Kap.4, Academic Press, New York und London 1971
- 119) R.A. Bernheim, I.L. Adler, B.J. Lavery, D.C. Lini, B.A. Scott und J.A. Dixon, J. Chem. Phys. 45, 3442 (1966)
- 120) E.A.C. Lucken, J. Organomet. Chem. 4, 252 (1965)
- 121) T.L. Brown und J.A. Ladd, ib. 2, 373 (1964)
- 122) J. Pop, V. Niculescu, O. Pop und L. Stanescu, Stud. Univ. Babes-Bolyai Ser. Math.-Phys. 13, 117 (1968); ref. C.A. 71, 8247x (1969)
- 123) C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. Chim. Acta 49, 164 (1966); U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969)
- 124) K. Nilsson und S. Sternhell, Acta Chem. Scand. 19, 2441 (1965)
- 125) S.W. Tobey, J. Org. Chem. 34, 1281 (1969)
- 126) A.A. Bothner-By und C. Naar-Colin, J. Am. Chem. Soc. 83, 231 (1961)
- 127) W.S. Brey, jr., K.N. Scott und D.R. Whitman, J. Phys. Chem. 72, 4351 (1968)
- 128) R.T. Hobgood, J.H. Goldstein und G.S. Reddy, J. Chem. Phys. 35, 2038 (1961)
- 129) J.A. Pople und A.A. Bothner-By, ib. 42, 1339 (1965)
- 130) M.C. Baird, J. Magnetic Resonance 14, 117 (1974)

- 131) Lit.², S. 105 und 106
- 132) J.P. Kintzinger und J.M. Lehn, Mol. Phys. 14, 133 (1968)
- 133) A. Kumar, N.R. Krishna und B.D.N. Rao, ib. 18, 11 (1970)
- 134) R.A. Sack, ib. 1, 163 (1958)
- 135) J.A. Pople, ib. 1, 168 (1958)
- 136) M. Suzuki und R. Kubo, ib. 7, 201 (1964)
- 137) N.C. Pyper, ib. 20, 449 (1971)
- 138) R.K. Harris und N.C. Pyper, ib. 20, 467 (1971)
- 139) N.C. Pyper, ib. 21, 961, 977 (1971)
- 140) H.W. Spiess, D. Schweitzer und U. Haeberlein, J. Magn. Resonance 9, 444 (1973)
- 141) Ich danke Herrn Prof. J.D. Roberts, California Institute of Technology, Pasadena, USA, für die Messung bei 220 MHz
- 142) H.C. Torrey, Physical Reviews 76, 1059 (1949)
- 143) R.K. Harris und K.M. Worvill, J. Magn. Resonance 9, 383 (1973)
- 144) J.S. Leigh, jr., Rev. Scientific Instr. 39, 1594 (1968)
- 145) J. Bacon, R.J. Gillespie und J.W. Quail, Can. J. Chem. 41, 3063 (1963)
- 146a) J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 78, 4495 (1956)
- b) J.M. Anderson, J.D. Baldeschwieler, D.C. Dittmer und W.D. Phillips, J. Chem. Phys. 38, 1260 (1963)
- 147) Herrn Dr. B. Wrackmeyer, Univ. München, sei für den Entkopplungsversuch gedankt.
- 148) G.E. Hartwell und A. Allerhand, J. Am. Chem. Soc. 93, 4415 (1971)
- 149) W. McFarlane und D.S. Rycroft, J. Organomet. Chem. 64, 303 (1974)
- 150) V.S. Bogdanov, A.V. Kessenikh und V.V. Negrebetsky, J. Magn. Resonance 5, 145 (1971)
- 151a) L.D. McKeever, R. Waack, M.A. Doran und E.B. Baker, J. Am. Chem. Soc. 90, 3244 (1968)
- b) dieselben, ib. 91, 1057 (1969)
- 152) L.D. McKeever und R. Waack, J.C.S. Chem. Commun. 1969, 750
- 153) J.P.C.M. van Dongen, H.W.D. van Dijkman und M.J.A. deBie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 29 (1974)
- 154) R. Knorr, Versuche 1976

- 155) J.A. Dixon, P.A. Gwinner und D.C. Lini, J. Am. Chem. Soc. 87, 1379 (1965)
- 156a) D. Nicholls und M. Szwarc, J. Phys. Chem. 71, 2727 (1967)
 - b) R.V. Slates und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. 89, 6043 (1967)
- 157) R. Waack, M.A. Doran und P.E. Stevenson, ib. 88, 2109 (1966)
- 158) Y. Okamoto und H. Yuki, J. Organomet. Chem. 32, 1 (1971)
- 159) J.B. Grutzner, J.M. Lawlor und L.M. Jackman, J. Am. Chem. Soc. 94 2306 (1972)
- 160) M.J.S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, S. 407-408, McGraw Hill, New York 1969
- 161) K. Takahashi, M. Takaki und R. Asami, Org. Magn. Resonance 3, 539 (1971); J. Phys. Chem. 75, 1062 (1971)
- 162) S. Brownstein und D.J. Worsfold, Can. J. Chem. 50, 1246 (1972)
- 163) F.J. Kronzer und V.R. Sandel, Chem. Ind. (London) 1972, 210; J. Am. Chem. Soc. 94, 5750 (1972)
- 164) G. Fraenkel, J.G. Russell und Y.-H. Chen, J. Am. Chem. Soc. 95, 3208 (1973)
- 165) K. Takahashi, K. Konishi, M. Ushio, M. Takaki und R. Asami, J. Organomet. Chem. 50, 1 (1973)
- 166) R.H. Cox, J. Magn. Resonance 3, 223 (1970)
- 167) S. Castellano und C. Sun, J. Am. Chem. Soc. 88, 4741 (1966)
- 168) H. Polzer, Dissert. 1975, Universität München, und dort angegebene Literatur
- 169) R. Knorr, unveröffentlichte Versuche
- 170a) J.A. Ladd, Spectrochim. Acta 22, 1157 (1966)
 - b) G.K. Fraenkel, D.G. Adams und R.R. Dean, J. Phys. Chem. 72, 944 (1968)
 - c) V.R. Sandel und H.H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 85, 2328 (1963)
- 171) F.J. Hopton und N.S. Hush, Mol. Phys. 6, 209 (1963); vgl. R. Asami, M. Levy und M. Szwarc, J. Chem. Soc. 1962, 361
- 172) D.H. O'Brien, A.J. Hart und C.R. Russell, J. Am. Chem. Soc. 97, 4410 (1975)
- 173) R. Waack und M.A. Doran, J. Phys. Chem. 67, 148 (1963); J. Am. Chem. Soc. 85, 1651 (1963)

- 174) J.W. Burley und R.N. Young, J.C.S. Perkin II 1972, 1006
- 175) T.E. Hogen-Esch und J. Smid, J. Am. Chem. Soc. 88, 307, 318 (1966)
- 176) A.J. Jones, D.M. Grant, J.G. Russell und G. Fraenkel, J. Phys. Chem. 73, 1624 (1969)
- 177a) R. Waack, M.A. Doran, E.B. Baker und G.A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 88, 1272 (1966)
- b) L.D. McKeever und R. Waack, J. Organomet. Chem. 28, 145 (1971)
- 178) D. Leibfritz, B.O. Wagner und J.D. Roberts, Liebigs Ann. Chem. 763, 173 (1972)
- 179) J.A. Pople und M. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 89, 4253 (1967)
- 180) W.J. Hehre, L. Radom und J.A. Pople, ib. 94, 1496 (1972)
- 181) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 72, Thieme, Stuttgart 1973
- 182) J.A. Pople, D.L. Beveridge und P.A. Dobosh, J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967)
- 183) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar und D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1285 (1975)
- 184) S.P. Patterman, I.L. Karle und G.D. Stucky, ib. 92, 1150 (1970)
- 185) P.C. Lauterbur, Tetrahedron Lett. 1961, 274; J. Am. Chem. Soc. 83, 1838 (1961)
- 186) H. Spiessacke und W.G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468
- 187) D.G. Farnum, in V. Gold und D. Bethell, Adv. Phys. Org. Chem. 11, 123 (1975)
- 188) G. Fraenkel, R.E. Carter, A. McLachlan und J.H. Richards, J. Am. Chem. Soc. 82, 5846 (1960)
- 189) T. Schaefer und W.G. Schneider, Can. J. Chem. 41, 966 (1963)
- 190) P. West und R. Waack, J. Am. Chem. Soc. 89, 4395 (1967)
- 191) G. Binsch, "The Study of Intramolecular Rate Processes by DNMR", in N.L. Allinger und E.L. Eliel, Topics in Stereochemistry Band 3, S. 97, Interscience Publ., New York 1968
- 192) G. Binsch, J. Am. Chem. Soc. 91, 1304 (1969); D.A. Kleier und G. Binsch, J. Magn. Resonance 3, 146 (1970)

- 193) H.S. Gutowsky und C.H. Holm, J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956) und dort zitierte Literatur
- 194) S. Alexander, J. Chem. Phys. 37, 967 (1962) und dort zitierte Literatur
- 195) S. Forsén und R.A. Hoffman, ib. 39, 2892 (1963)
- 196) A.A. Frost und R.G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 173, Verlag Chemie, Weinheim 1964
- 197) F.A.L. Anet und A.J.R. Bourn, J. Am. Chem. Soc. 89, 760 (1967)
- 198) Herrn Prof. G. Binsch danke ich für die Überlassung der Rechenprogramme.
- 199) G. Wittig, Quart. Rev. (London), 20, 191 (1966)
- 200) R. Huisgen und W. Mack, Chem. Ber. 93, 332 (1960)
- 201) D.Y. Curtin und E.W. Flynn, J. Am. Chem. Soc. 81, 4714 (1959)
- 202) R. Waack und M.A. Doran, Chem. Ind. (London) 1964, 496
- 203) M. Schlosser und V. Ladenberger, Chem. Ber. 100, 3877 (1967)
- 204) G. Boche und D. Schneider, Privatmitteilung
- 205) A.N. Rodionov, D.N. Shigorin, T.V. Talalaeva, G.V. Tsareva und K.A. Kocheshkov, Zh. Fiz. Khim. 40 (9), 2265 (1966); ref. C.A. 66, 28268e (1967)
- 206) T.E. Ellingsen und J. Smid, J. Phys. Chem. 73, 2712 (1969)
- 207) W. Strohmeier, F. Seifert und H. Landsfeld, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 66, 312, 823 (1962)
- 208) Lit.³, S. 38
- 209) Lit.³, S. 37 und dort zitierte Literatur
- 210) D.N. Bhattacharyya, C.L. Lee, J. Smid und M. Szwarc, J. Phys. Chem. 69, 612 (1965)
- 211) G.M. Whitesides, M. Witanowski und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 87, 2854 (1965); G.M. Whitesides und J.D. Roberts, ib. 87, 4878 (1965)
- 212) M. Witanowski und J.D. Roberts, ib. 88, 737 (1966)
- 213) G. Fraenkel und D.T. Dix, ib. 88, 979 (1966)
- 214) A. Maerker und R. Geuß, Angew. Chem. 83, 288 (1971) und Lit.⁸⁸

- 215) H.O. House, R.A. Latham und G.M. Whitesides, J. Org. Chem. 32, 2481 (1967)
- 216) J.P. Collman, Accounts Chem. Res. 8, 342 (1975)
- 217) H. Hostalka und G.V. Schulz, Z. Phys. Chem. 45, 286 (1965)
- 218) M.Y. Darensbourg, B.Y. Kimura, G.E. Hartwell und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 92, 1236 (1970)
- 219) G.E. Hartwell, Diss. Abstracts B 27, 2284 (1966)
- 220) R. Waack und M.A. Doran, J. Am. Chem. Soc. 91, 2456 (1969)
- 221) J.G. Carpenter, A.G. Evans, C.R. Gore und N.H. Rees, J. Chem. Soc. B 1969, 908
- 222a) T.L. Brown, J. Organomet. Chem. 5, 191 (1966)
b) M.B. York, Diss. Abstracts B 28, 4924 (1967)
- 223) S. Bywater und D.J. Worsfold, J. Organomet. Chem. 10, 1 (1967)
- 224) H. Sinn und F. Patat, Angew. Chem. 75, 805 (1963)
- 225) M. Szwarc, Accounts Chem. Res. 2, 87 (1969)
- 226) N. Hirota, J. Am. Chem. Soc. 90, 3603 (1968)
- 227) H.L. Lewis und T.L. Brown, ib. 92, 4664 (1970)
- 228) T.L. Brown, Pure Appl. Chem. 23, 447 (1970)
- 229) L.L. Chan und J. Smid, J. Am. Chem. Soc. 89, 4547 (1967)
- 230) P.D. Bartlett, C.V. Goebel und W.P. Weber, ib. 91, 7425 (1969)
- 231) Lit.¹⁹⁶, S. 128 und dort zitierte Literatur
- 232) S.W. Benson, The Foundation of Chemical Kinetics, S. 537ff., McGraw Hill, New York 1960
- 233) B.Y. Kimura, Diss. Abstracts B 31, 570 (1970)
- 234) A.G. Evans, N.H. Rees und A. Walker, J.C.S. Perkin II 1972, 1723
- 235) J.N. Hay, J.F. McCabe und J.C. Robb, J.C.S. Faraday I 1972, 1227
- 236) C. Agami, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 1619
- 237) R.P. Quirk, D.E. Kester und R.D. Delaney, J. Organomet. Chem. 59, 45 (1973)
- 238) Y. Apeloig, P.v.R. Schleyer, J.S. Binkley und J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 98, 4332 (1976)
- 239) J.M. Lehn, B. Munsch und Ph. Millié, Theor. Chim. Acta 16, 351 (1970)

- 240) R. Macaulay, L.A. Burnelle und C. Sandorfy, *ib.* 29, 1 (1973)
- 241) D.Y. Curtin und J.W. Hausser, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3474 (1961)
- 242) J.M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* 15, 311 (1970)
- 243) M.J.S. Dewar und M. Shanshal, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3654 (1969)
- 244) G.W. Koeppel, D.S. Sagatys, G.S. Krishnamurthy und S.I. Miller, *ib.* 89, 3396 (1967)
- 245) S.I. Miller und W.G. Lee, *ib.* 81, 6313 (1959)
- 246) H.M. Walborsky und L.M. Turner, *ib.* 94, 2273 (1972)
- 247) J.F. Arnett und H.M. Walborsky, *J. Org. Chem.* 37, 3678 (1972)
- 248) H. Kessler, *Angew. Chem.* 82, 237 (1970)
- 249) H. Kessler, *ib.* 79, 997 (1967); A. Rieker und H. Kessler, *Tetrahedron* 23, 3723 (1967)
- 250) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H.A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* 708, 36 (1967)
- 251) A. Streitwieser, jr., und H.F. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 404 (1964)
- 252) J.E. Hofmann, R.J. Muller und A. Schriesheim, *ib.* 85, 3002 (1963)
- 253) H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron* 25, 5127 (1969); *Chem. Ber.* 104, 2143 (1971)
- 254) E.E. Blaise und A. Courtot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [3] 35, 591 (1906) auf S. 597
- 255) G.J. Heiszwolf und H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 86, 1345 (1967)
- 256) E.R. Curry und D.J. Sardella, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1822 (1974)
- 257) J.W. Burley und R.N. Young, *J.C.S. Perkin II* 1972, 1843
- 258) V.R. Sandel, S.V. McKinley und H.H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 495 (1968)
- 259) G. Boche, D. Martens und H.U. Wagner, *ib.* 98, 2668 (1976)
- 260) L.K. Montgomery, F. Scardiglia und J.D. Roberts, *ib.* 87, 1917 (1965)
- 261) J.I. Braumann, D.F. McMillen und Y. Kanazawa, *ib.* 89, 1728 (1967)
- 262) C.D. Ritchie und R.E. Uschold, *ib.* 89, 1730 (1967)

- 263) Lit.¹⁹⁶, S. 39ff
- 264) Lit.¹⁹⁶, S. 41
- 265a) J.E. Mulvaney, Z.G. Gardlund, S.L. Gardlund und D.J. Newton, J. Am. Chem. Soc. 88, 476 (1966)
- b) J.E. Mulvaney und L.J. Carr, J. Org. Chem. 33, 3286 (1968)
- 266) D.Y. Curtin und R.P. Quirk, Tetrahedron 24, 5791 (1968)
- 267) F.J. Kronzer und V.R. Sandel, J. Am. Chem. Soc. 94, 5750 (1972)
- 268) R.M. Magid und S.E. Wilson, Tetrahedron Lett. 1971, 19
- 269) J. Colonge, J. Sibeud und P. Boisdé, Bull. Soc. Chim. Fr. 1953, 767
- 270) E.D. Bergmann, M. Rabinovitz und S. Glily, Tetrahedron 22, Suppl. 8, 141 (1966)
- 271) H. Kloosterziel und J.A.A. van Drunen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 1084 (1969)
- 272) R. Bates, W.H. Deines, D.A. McCombs und D.E. Potter, J. Am. Chem. Soc. 91, 4608 (1969)
- 273) R.B. Bates, S. Brenner, W.H. Deines, D.A. McCombs und D.E. Potter, ib. 92, 6345 (1970)
- 274) S. Brenner und E. Dunkelblum, Tetrahedron Lett. 1973, 2487
- 275) E. Grovenstein, jr., J.A. Beres, Y.M. Cheng und J.A. Pegolotti, J. Org. Chem. 37, 1281 (1972)
- 276) D. Margerison und V.A. Nyss, J. Chem. Soc. C 1968, 3065
- 277) R.A. Benkeser, J. Hooz, T.V. Liston und A.E. Trevillyan, J. Am. Chem. Soc. 85, 3984 (1963)
- 278) W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 1 (1928) auf S. 38 und 52
- 279) W. Bilas, Ch. Duschek und H. Schmidt, J. Prakt. Chem. 315, 88 (1973)
- 280) J.St. Denis, T. Dolzine und J.P. Oliver, J. Am. Chem. Soc. 94, 8260 (1972)
- 281) H. Felkin, J.D. Umpleby, E. Hagaman und E. Wenkert, Tetrahedron Lett. 1972, 2285
- 282) A.L. Van Geet, Anal. Chem. 40, 1914 (1968)
- 283) R.G. Jones und H. Gilman, Org. Reactions 6, 339 (19607 auf S. 353
- 284) C. Glaser, Liebigs Ann. Chem. 154, 137 (1870) auf S. 154

- 285) F. Ashworth und G.N. Burkhardt, J. Chem. Soc. 1928,
1791 auf S. 1801
- 286) E. Müller und G. Röscheisen, Chem. Ber. 90, 543 (1957)
- 287) M.E. Munk und Y.K. Kim, J. Am. Chem. Soc. 86, 2213 (1964)
- 288) E.M. Arnett, T. Cohen, A.A. Bothner-By, R.D. Bushick und
G. Sowinski, Chem. Ind. (London) 1961, 473
- 289) H. Weingarten und W.A. White, J. Org. Chem. 31, 4041
(1969); Ich danke Herrn A. Weiß für die Überlassung des
NMR-Spektrums.
- 290) A.K. Bose und I. Kugajevsky, Tetrahedron 23, 1489 (1967)
auf S. 1495
- 291) J. Robin, Ann. Chim. (Paris) [10] 16, 421 (1931) auf
S. 428
- 292) M. Sulzbacher und E. Bergmann, J. Org. Chem. 13, 303
(1948)
- 293) A. Klages, Ber. Deut. Chem. Ges. 36, 1628 (1903)
- 294) L.A. Brooks, J. Am. Chem. Soc. 66, 1295 (1944)
- 295) L. Levi und R.V.V. Nicholls, Ind. Eng. Chem. 50, 1005
(1958)
- 295a) G.K. Hamer, W.F. Reynolds und D.J. Wood, Can. J. Chem.
49, 1755 (1971)
- 296) R.D. Haworth, B. Jones und Y.M. Way, J. Chem. Soc. 1943,
10
- 297) F. Eisenlohr und L. Schulz, Ber. Deut. Chem. Ges. 57,
1808 (1924)
- 298) B.Y. Hirschberg, J. Am. Chem. Soc. 71, 3241 (1949)
- 299) K.W.F. Kohlrausch und A. Pongratz, Monatsh. Chem. 64, 361
(1934)
- 300) L.H. Schwartzman und B.B. Corson, J. Am. Chem. Soc. 76,
781 (1954)
- 301) T. Kamikawa, M. Nakatani und T. Kubota, Tetrahedron 24,
2091 (1968) auf S. 2099
- 302) L.A. Bigelow, Org. Syn. Coll. Vol. I, 135 (1947)
- 303) G. Fileti, Gazz. Chim. Ital. 16, 131 (1886)
- 304) M. Crawford und F.H.C. Stewart, J. Chem. Soc. 1952, 4443
- 305) L.I. Smith und M. Bayliss, J. Org. Chem. 6, 437 (1941)
- 306) J. Timmermanns, Bull. Soc. Chim. Belg. 36, 503 (1927);
ref. C. 1928 I, 26

- 307) S. Abe und T. Yasukawa, Nippon Kagaku Zasshi 86 (4), 433 (1965); ref. C.A. 65, 644e (1966)
- 308) W.E. Harvey, Acta Chem. Scand. 8, 692 (1954)
- 309) M. Schlosser und K.F. Christmann, Angew. Chem. 76, 683 (1964)
- 310) P. Tarrant und M.R. Lilyquist, J. Am. Chem. Soc. 75, 3034 (1953)
- 311) R.G. Jones, ib. 69, 2346 (1947)
- 312) J.D. Roberts und D.Y. Curtin, ib. 68, 1658 (1946)
- 313) C.H. Wang und Ch.A. Kingsbury, J. Org. Chem. 37, 2489 (1972)
- 314) J.E. Baldwin und J.A. Kapecki, J. Am. Chem. Soc. 92, 4868 (1970)
- 315) E.E. Blaise und A. Courtot, Bull. Soc. Chim. Fr. [3] 35, 589 (1906) auf S. 597
- 316) R.U. Lemieux und E. v. Rudloff, Can. J. Chem. 33, 1701 (1955)
- 317) E.C. Horning und M.G. Horning, J. Org. Chem. 11, 95 (1946)
- 318) D.J. Cram, F.A.A. Elhafez und H.L. Nyquist, J. Am. Chem. Soc. 76, 22 (1954)
- 319) J.W. Brühl, J. Prakt. Chem. [2] 50, 119 (1894) auf S. 128
- 320) P.A. Levene und R.E. Marker, J. Biol. Chem. 110, 299 (1935)
- 321) W.C. Percival, R.B. Wagner und N.C. Cook, J. Am. Chem. Soc. 75, 3731 (1953)
- 322) P.D. Bartlett und A. Schneider, ib. 67, 141 (1945)
- 323) J.L. Imbach, A.E. Pohland, E.D. Weiler und N.H. Cromwell, Tetrahedron 23, 3931 (1967)
- 324) M.S. Newman und C.D. McGleary, J. Am. Chem. Soc. 63, 1537 (1941)
- 325) E. Bergmann und H. Weiß, Liebigs Ann. Chem. 480, 64 (1930)
- 326) A. Orechoff, Ber. Deut. Chem. Ges. 47, 89 (1914)
- 327) A. Klages und S. Heilmann, ib. 37, 1447 (1904) auf S. 1456
- 328) T. Billé-Samé und E.D. Bergmann, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 4209; Horeau und Jaques, ib. 1946, 71
- 329) P. Tardieu, Ann. Chim. (Paris) [13] 6, 1445 (1961) auf S. 1473
- 330) C.F. Koelsch und P.R. Johnson, J. Org. Chem. 6, 534 (1941)

- 331) E. Lippmann und P. Keppich, Ber. Deut. Chem. Ges. 33, 3086 (1900)
- 332) M. Schlosser und J. Hartmann, Angew. Chem. 85, 544 (1973)
- 333) G.G. Eberhardt und W.A. Butte, J. Org. Chem. 29, 2928 (1964)
- 334) A.M. Kellas, Z. Phys. Chem. 24, 244 (1897)
- 335) J. Coops, W.Th. Nauta, M.J.E. Ernsting und A.C. Faber, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 59, 1109 (1940)
- 336) C.S. Marvel und G.S. Hiers, Org. Syn. Coll. Vol. I, 327, J. Wiley, New York 1947
- 337) T. Sandmeyer, Helv. Chim. Acta 2, 234 (1919)
- 338) F. Mayer, W. Schäfer und J. Rosenbach, Arch. Pharm. (Weinheim) 267, 571 (1929) auf S. 578
- 339) E.R. Atkinson und H.T. Lawler, Org. Syn. Coll. Vol. I, 222, J. Wiley, New York 1947
- 340) H. Staudinger und E. Ott, Ber. Deut. Chem. Ges. 44, 1633 (1911) auf S. 1636
- 341) M.T. Bogert und D. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 56, 185 (1934)
- 342) D. Seyferth und F.G.A. Stone, ib. 79, 515 (1957)
- 343) D. Seyferth und M.A. Weiner, ib. 83, 3583 (1961)
- 344) J.K. Farrell und G.B. Bachman, ib. 57, 1281 (1935)
- 345) M. Reboul, Ann. Chim. (Paris) [5] 14, 453 (1878) auf S. 475
- 346) G.S. Reddy und J.H. Goldstein, J. Am. Chem. Soc. 83, 2045 (1961)

Lebenslauf

Geburtstag: 27. August 1945
Geburtsort: Jannowitz
Eltern: Erich Lattke, kaufm. Angestellter
Dora Lattke, geb. Tennenbaum
Ehefrau: Marianne Lattke, geb. Pucher (seit 3.3.1972)

Schulbildung: 1951 - 1955 Volksschule in München-Laim
1955 - 1964 Ludwigs-Gymnasium in München

Studium: WS 1964/65 - SS 1976 Studium der Chemie an der
Ludwig-Maximilians-Universität München
April 1967 Diplom-Vorprüfung
Mai 1969 Diplom-Hauptprüfung
Juni 1969 - November 1970 Diplomarbeit bei
Privatdozent Dr. R. Knorr
November 1970 - Oktober 1976 Doktorarbeit bei
Privatdozent Dr. R. Knorr

Assistenten-
tätigkeit: Chemisches Praktikum für Medizinstudenten
Organisch-chem. Fortgeschrittenen Praktikum
für Chemiker
April - Dezember 1970 Studentische Hilfskraft
Ab Januar 1971 Verwalter der Dienstgeschäfte
eines wiss. Assistenten.

